FRESENIUS' ZEITSCHRIFT FÜR

ANALYTISCHE CHEMIE

133. BAND

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

133. BAND

MIT 54 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1951

Die Zeitschrift für Analytische Chemie
enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen,
deren Wiederabdruck gesetzlich nicht erlaubt ist und von der
Verlagsbuchhandlung als Nachdruck verfolgt wird.
Printed in Germany.

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH.

Inhalt des 133. Bandes.

Originalabhandlungen.

Seite

Abrahamczik, E., Oberflächenstrahler als Wärmequelle für analytische Arbeiten. Mit 1 Textabbildung 144

Bock, R., Über die Trennung anorganischer Stoffgemische durch Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln. Mit 6 Textabbildungen 110

Bode, H., Die Bestimmung des Platins mit Tetraphenylarsonium-Ion . . . 95

Bode, H., und **F. Straßmann,** Zum 60. Geburtstag von Herrn Prof. Dr. W. Geilmann 1

Brauer, G., und **H. Renner,** Über den qualitativen Nachweis von Germanium mittels Tannin. Mit 1 Textabbildung 401

Castiglioni, A., und **M. Nivoli,** Über Piperazinbestimmung. V. Mitteilung . . 193

Castiglioni, A., und **M. Nivoli,** Volumetrische Molybdänbestimmung 161

Diemair, W., und **R. Baier,** Über ein Verfahren zur Mikrobestimmung des Phosphors 7

Diemair, W., H. Janecke und **G. Krieger,** Über eine Methode der Gerbstoffbestimmung in der Rebe und im Wein. I. Mit 1 Textabbildung 346

Diemair, W., H. Janecke und **G. Krieger,** Über eine Methode der Gerbstoffbestimmung in der Rebe und im Wein. II. Das Schicksal des Gerbstoffes der Weinrebe während des Wachstums. Mit 4 Textabbildungen 353

Ehrlich, P., und **G. Pietzka,** Die maßanalytische Bestimmung des Fluors nach Fällung als Bleibromofluorid 84

Erdey, L., und **A. Bodor,** Ascorbinometrische Chloratbestimmung. Mit 1 Textabbildung 265

Fischer, W., O. Steinhauser und **E. Hohmann,** mit Beiträgen von **E. Bock** und **P. Borchers,** Über die Bestimmung kleiner Scandiumgehalte auf chemischem Wege 57

Flaschka, H., Über quantitative Sulfidfällungen mittels Thioacetamid in der Mikroanalyse 103

Flaschka, H., und **W. Schöniger,** Über das Arbeiten mit Indicatoren geringer Haltbarkeit 321

Frey, H., Die Bestimmung von freiem Schwefel in vulkanisierten Gummimischungen 274

Frey, H., Photometrische Titration von Calcium bis zur maximalen Trübung. Mit 1 Textabbildung 328

Freytag, H., Luminescenzanalytischer Nachweis der Tylose und Alginsäure 429

Grüttner, B., Einige Beobachtungen bei der quantitativen Bestimmung des Lithiums 36

Geilmann, W., und **H. Bode,** Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums 22. Über die Trennung des Rheniums von den Elementen der Schwefelwasserstoffgruppe. 2. Teil: Trennung von As, Sb, Sn, Au, Mo, Ge, Se, Te 177

Heimann, W., und **A. Heimann-Geierhaas,** Beiträge und Ergänzungen zur Phosphorsäurebestimmung nach EMBDEN 255

Jander, G., und **K. Brodersen,** Über die quantitative elektrochemische Bestimmung gelöster Fremdsubstanzen in geschmolzenen „Quasisalzen", am Beispiel des geschmolzenen Quecksilber(II)-bromids. Mit 12 Textabbildungen 146

Seite

Kofler, A., Über die instabilen, homogenen Schmelzpunkte inhomogen schmelzender Verbindungen. Mit 1 Textabbildung 31

Kofler, L., Über den Mischschmelzpunkt von Mischungen 27

Kraus, R., Zur „Vollanalyse" von Eisen und Stahl. Mit 2 Textabbildungen 414

Lang, R., und **I. Fürstenau,** Cerimetrische Bestimmung der Oxydationsstufen von Arsen, Antimon und Eisen nebeneinander 72

Lang, R., und **I. Fürstenau,** Cerimetrische Bestimmung von Eisen unter Verwendung von Thiosulfat als Reduktionsmittel für Eisen(III)-salz. I. 163

Lang, R., und **I. Fürstenau,** Cerimetrische Bestimmung von Eisen unter Verwendung von Thiosulfat als Reduktionsmittel für Eisen(III)-salz. II. 331

Mahr, C., und **W. Denck,** Fällungscolorimetrische Bestimmungen des Zinks 54

Pohl, H., Photometrische Bestimmung des Aluminiumgehaltes von Kupfer und Kupferlegierungen. Mit 1 Textabbildung 322

Prodinger, W., und **H. Kral,** Über den mikroanalytischen Nachweis einiger Metall-Ionen 100

Raff, P., und **W. Brotz,** Über die Bestimmung des Kaliums als Tetraphenylbor-kalium. Mit 6 Textabbildungen 241

Rienäcker, G., und **H.-G. Jerschkewitz,** Zur potentiometrischen Bestimmung des Kupfers neben großen Eisenmengen, insbesondere in Kiesabbränden, mit Chrom(II)-salz 47

Schleicher, A., Versuch einer Kinetik analytischer Methoden 135

Schöniger, W., Lithiumaluminiumhydrid als Reagens zur mikroanalytischen Bestimmung funktioneller Gruppen. Mit 1 Textabbildung 4

Stempel, B., Trennung des Jods von den Alkali- und Erdalkalihalogeniden mit Hilfe von Aktivkohle 412

Strohecker, R., und **Fr. Matt,** Über die Oxydation der Ascorbinsäure . . . 342

Venkataramaniah, M., und **Bh. S. V. Raghava Rao,** m-Nitrobenzoesäure als Reagens zur Zirkonbestimmung 248

Venkateswarlu, Ch., A. Purushottam und **Bh. S. V. Raghava Rao,** Trennung des Thoriums von Uran und Bestimmung des ersten 251

Voigt, A., Die polarographische Bestimmung des Lithiums in Silicaten . . 44

Wurzschmitt, B., Die Analyse von Monoäthylenglykol, Diäthylenglykol und Diäthylenglykolmonoäthyläther nebeneinander. Mit 2 Textabbildungen 12

Wurzschmitt, B., Über den qualitativen Nachweis und die quantitative Bestimmung dialkylierter aromatischer Basen 17

Kurze Mitteilung.

Kerckow, F. W., Titrimetrische Bestimmung von Äthylendiamintetraessigsäure 281

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur (H. Gebelein und H.-J. Heite; A. Behre, G. Lockemann; W. Roman; Hollemann-Wiberg; G. Schwarzenbach; E. H. Riesenfeld; A. Smith und J. D'Ans; G. Heimann; F. Popp) 194

Literatur (Autenrieht-Keller) 360

Literatur (G. Charlot und R. Gauguin; G.-O. Müller; E. B. Sandell) 432

Seite

Elektroanalysen mit abgestuftem Potential (A. Lassieur; C. H. Penther und D. J. Pompeo; E. B. Thomas und R. J. Nook; R. W. Lamphere und L. B. Rogers) 198

Leitfähigkeitstitration (Konduktometrie) (G. G. Blake; Ph. W. West, T. S. Burkhalter und L. Broussard; J. T. Stock). Mit 1 Abbildung . . . 199

Flammenphotometrie (P. T. Gilbert, R. C. Hawes und A. O. Beckmann; A. R. Robinson, K. J. Newman und E. J. Schoeb; W. G. Schrenk und F. M. Smith; W. R. Domingo und W. Klyne; T. E. Weichselbaum und P. L. Varney; Ph. W. West, P. Folse und D. Montgomery; W. R. Eubank und R. H. Bogue; F. M. Biffen; A. F. Willebrands jr.). Mit 1 Abbildung . 200

Ionenaustauscher als Hilfsmittel in der analytischen Chemie (R. Grießbach; O. Samuelson; R. Klement; G. Kortüm, M. Kortüm-Seiler und B. Finck; O. Samuelson; M. Goehring und I. Darge; O. Samuelson; R. Djurfeldt, J. Hansen und O. Samuelson; K. Helrich und W. Rieman; G. Kortüm, M. Kortüm-Seiler und B. Finckh; O. Samuelson; R. Djurfeldt, J. Hansen und O. Samuelson; R. Klement; K. Erler; O. Samuelson; E. Wiesenberger; O. Samuelson; G. Runeberg; G. Runeberg und O. Samuelson; R. Klement und R. Dmytruk; O. Samuelson, A. Stutzer; E. Glaser; O. Samuelson; O. Samuelson; G. Runeberg und O. Samuelson; R. Klement und B. Sansoni; O. Samuelson, R. Djurfeldt und A. Scholander; M. L. Eidinoff; E. R. Tompkins, F. H. Spedding, D. H. Harris, J. A. Marinsky, B. E. Kettele; Y. Jeng-Tsong; A. A. Guntz; J. Beukenkamp und W. Riemann; J. P. Hilfiger; Ju. Ju. Lur'e und N. A. Filippova; H. M. Doery und E. C. Mason). Mit 2 Abbildungen 203

Neuartiger Apparat zur Trübungsmessung von nur leicht schleierigen Materialien (R. B. Barnes und Ch. R. Stock). Mit 1 Textabbildung . . 360

Hochfrequenz-Titrationen (W. J. Blaedel und H. V. Malmstadt; B. J. Solley; W. J. Blaedel und H. V. Malmstadt) 361

Gasanalyse (F. E. Blacet und P. A. Leighton; V. M. Lewis; K. W. Saunders und H. A. Taylor; W. M. Garrison und M. Burton; C. N. Stover, W. S. Partidge und W. M. Garrison; S. S. Burke; M. Shepherd; F. Brooks, B. Lykken, W. B. Milligan, H. R. Nebeker und V. Zahn). Mit 1 Textabbildung 362

Spektralanalyse (E. K. Jaycox; G. E. Peterson, G. A. Welford und J. H. Harley; E. Roux und C. Husson; G. Bertrand, D. Bertrand und Courty; H. Buckle und A. Keil; L. Riccoboni, A. Foffani und T. Perlotto; R. V. Riley; T. J. Hugo; R. H. Colin und D. A. Gardner; M. T. Carlson und E. L. Gunn; L. E. Calkins und M. M. White; K. Pfeilsticker) 364

Analytisch wichtige anorganische und organische Komplexverbindungen (C. Mahr) 433

Verwendbarkeit als Adsorptionsindicatoren für die Titration von Thiocyanat mit Silbernitrat (R. C. Mehrotra) 434

Einführung von Methylgruppen und anderen Substituenten in 1,10-Phenanthrolin (W. W. Brandt und F. Smith) 434

Nachweis von Hydroxylamin, Hydrazin und Ascorbinsäure (F. Feigl und M. Steinhauser) 434

Polarographie (L. C. Copeland und F. S. Griffith; L. S. Champa und A. Wallach; E. Hamamoto; G. Thanheiser und G. Maassen; Th. D. Parks und K. A. Hansen; K. A. Hansen, Th. D. Parks und L. Lykken; E. B. Offurt und L. V. Sorg; M. S. Cizevskaja; R. W. R. Baker; D. Cozzi; D. V. Stage und Ch. V. Banks; P. F. Urone, M. L. Druschel und H. K. Anders; H. H. Willard und J. A. Dean; A. Weißler und C. E. White; T. D. Parks, H. O. Johnson und L. Lykken; J. I. Watters und I. M. Kolthoff; M. E. Hall; G. Michel und N. Maron; I. M. Kolthoff und J. J. Lingane; W. J. Zimmermann und W. M. Layton jr.; I. M. Kolthoff und J. J. Lingane;

Seite

W. Dirscherl und H.-U. Bergmeyer; E. Talafant; F. Rappaport und R. Klapholz; F. Rappaport und H. Engelberger; A. v. Szent-Györgyi; T. Tominaga). Mit 1 Textabbildung 435

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Literatur (Medicus-Poethke) 367

Fluor (H. A. Williams; W. R. Crandall; G. C. Harrold und R. V. Hurlburt; L. K. Nash; S. Kaufmann; J. O. Hoffmann und G. E. F. Lundell; H. G. Petrow und L. K. Nash; M. J. Gilbert und J. H. Saylor; Kimball und Tufts; Huckabay, Welch und Metler; Š. T. Talipov und J. L. Teodorovič; Š. T. Talipov und J. L. Teodorovič; G. S. Luzina; J. B. Rickson; H. H. Willard und Ch. A. Horton; H. H. Willard und Ch. A. Horton; Th. von Fellenberg und M. Potterat; D. Monnier, R. Vaucher und P. Wenger; H. J. Hill und Ch. A. Reynolds; F. Richter; W. E. Thurn; R. S. Ingols, E. H. Shaw, W.-H. Eberhardt und J. C. Hildebrand; S. Lacroix und M. Labalade; C. Bergamini; A. Jewsbury; D. J. Rjabtschikow und W. W. Danilowa) 283

Nitrit, Nitrat (V. Hovorka und L. Diviš; F. M. Lang und G. Aunis; Z. G. Szabó und L. Bartha; J. Cotte und F. Kahane; J. Blom und C. Treschow; H. Barnes) 368

Schwefelverbindungen (C. G. Ethrington, D. Warren und F. C. Marsden; F. Fehér, H. Klug und L. Emmerich; F. Fehér, B. Talpay und E. Heuer; H. Holter und S. Løvtrup; G. Ingram; R. Belcher; H. T. S. Britton und R. A. Robinson; F. W. Küster und A. Thiel; O. Milner und W. M. McNabb; E. Rancke-Madsen; K. A. Vasil'ev und S. Ja. Gecova; T. V. Parke und Wm. W. Davis; W. Seaman, J. T. Woods und H. N. Bank; Ogier; G. L. Clark und T.-Ch. Tso; V. Hovorka und Z. Holzbecher; J. L. Mangan; P. E. Wenger, D. Monnier und J. Pamm) 369

Molybdän (R. Rasin-Streden und W. Popoff-Asotoff; G. Telep und D. F. Boltz; A. Weißler; R. Přibil und M. Malát) 443

Chlor, Brom, Jod (R. P. Stalzer, E. Stapf Dillon und W. C. Vosburgh; E. Schulek und E. Pungor; E. Schulek und P. Rózsa; D. A. Vjachirev und S. A. Guglina; G. Iwantscheff; E. S. Tomula und J. J. Hyyppä; G. R. Wallin; J. Morandat und C. Duval; J. H. van der Meulen; F. Sierra und O. Carpena; J. D'Ans und Th. Kanakowsky; C. H. Lee; K. Brandt und H. Dahlenborg) 445

Platinmetalle (E. D. Marshall und R. R. Rickard; G. H. Ayres und F. Young; G. H. Ayres und F. Young; G. H. Ayres und W. N. Wells; D. E. Ryan; M. A. Hill und F. E. Beamish; R. E. Thiers und F. E. Beamish; G. H. Ayres und Qu. Quick; D. S. Jackson und F. E. Beamish; T. A. Genke) 450

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Literatur (W. Langenbeck) 375

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Fluorbestimmung in fluorierten Kohlenwasserstoffen (O. J. Milner) 375

Angenäherte Bestimmung kleiner Mengen Wasser in Kohlenwasserstoffen (B. B. Baker und W. M. MacNevin; E. A. Finholt, A. C. Bond und H. J. Schlesinger) 376

Benzol, Toluol, Äthylbenzol, o-, m- und p-Xylol (D. D. Tunnicliff, R. R. Brattain und L. R. Zumwalt) 376

Amperometrische Titration von 8-Oxychinolin (Oxin) und von Phenol (G. Duyckaerts) 377

Seite

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Methode der gasvolumetrischen Bestimmung von Wasserstoffperoxyd mittels Katalase (J. B. Clark, O. Wyss, F. Haas und W. S. Stone) . . . 378

Nachweis und Bestimmung kleinster Mengen DDT (H. W. Schmidt) . . . 378

Zuckerbestimmung nach Luff (A. Tasman und L. Smith) 378

Einfluß mineralischer Beimengungen auf die Bestimmung des reduzierenden Zuckers (W. A. Smirnov und A. N. Bondarenko) 378

Farbbestimmung von Zuckersäften und Sirupen (P. F. Meads und T. R. Gillett) 379

Methoden der Dextrinbestimmung (H. Dörner; F. Th. van Voorst; A. Rotsch) 379

Genauer Methanolnachweis in rektifizierten Branntweinerzeugnissen (W. Deckenbrock) 380

Schnellmethode zur Glycerinbestimmung in Gärungsflüssigkeiten (M. Lambert und A. C. Neish; J. M. Boyd und M. A. Logan) 380

Serienuntersuchung von Milchen (M. E. G. Voiret) 381

Colorimetrische Bestimmung der Stärke in Fleischwaren (F. P. Niinivaara, J. Jorma und J. Puranen) 381

Bestimmung des Wasserbindungsvermögens von Quellmehlen (G. Graefe) 382

Bestimmung des Eisens in Cerealien, Mehl und Brot (Ch. R. Szalkowski und H. A. Frediani) 382

Methode zur Bestimmung von Lactose in Brot (R. P. Choi, C. W. Tatter und C. M. O'Malley) 383

Säuregradbestimmung in Mehlen und Backwaren (Kiger) 383

Bestimmung von Stärke und Amylose in Erbsen (R. M. McCready, J. Guggolz, V. Silviera und H. S. Owens) 384

Bestimmung von Coffein in Kolasamen (M. Bertrand) 384

Rasch auszuführende Halbmikromethode zur Bestimmung von Coffein in Kaffee oder Tee (R. S. Bower, A. D. Anderson und R. W. Titus) 384

Bestimmung von Theobromin im Kakao (H. Hadorn und R. Jungkunz, H. Fincke; J. Pritzker und R. Jungkunz; R. V. Wadsworth) 385

Wasserbestimmung in Kakao- und Schokoladeprodukten (A. Kentie und A. Barreveld) 386

Bestimmung von Carotin in grünen Blättern (Analytical Methods Committee) 387

Spektrophotometrische Bestimmung von Vitamin A (W. Hjarde) 387

Praktische Erfahrungen bei der chemischen Bestimmung von Vitamin A in Lebensmitteln und pharmazeutischen Produkten (W. Wodsak; E. V. Rouir) 388

Fluorometrische Bestimmung von Riboflavin in Malzpräparaten (Ch. Klatzkin, F. W. Norris und F. Wokes) 388

Bestimmung von Riboflavin in Vitaminkonzentraten für Viehfutter (Chr. Engel und Th. F. Hendriks) 389

Mikrobiologische Lactoflavinbestimmung (A. P. Jansen; H. Roth) 389

Bestimmung von Vitamin C in Gegenwart von störenden Stoffen (A. P. Stewart und P. F. Sharp; J. P. Spruyt, J. P. Schuhmacher und B. Maasen) 389

Wasser- bzw. Trockensubstanzbestimmung in Grünfuttersilagen (W. Schoch) 390

Bestimmung sehr kleiner Mengen von organisch gebundenem Jod (A. Stettbacher) 391

Seite

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Literatur (R. Kattwinkel) 213

Kalium- und Natriumbestimmung in Kohlenaschen (R. Belcher und A. I. Nutten) 213

Bestimmung von Phosphor in Bodenauszügen (H. J. Atkinson, R. F. Bishop und R. Levick; M. Peech und L. English) 214

Phosphat-Bestimmung in Phosphatmineralien (J. L. Kassner, H. P. Crammer und M. A. Ozier; J. L. Kassner und M. A. Ozier). 214

Schnellmethode zur Bestimmung von organischem Kohlenstoff in Böden (K. L. Khanna, S. N. Prasad und P. B. Bhattacharya; A. Walkley und J. A. Black 215

Analyse von Pyrit (H. A. J. Pieters) 216

Schnellverfahren zur Bestimmung des Gesamtschwefels in festen Brennstoffen (J. Barthel, H. Herglotz und A. Lissner; K. Fischer) 217

Schnellbestimmung von Sulfat-Schwefel in Baustoffen (J. Fischer; C. Holthaus) 218

Schwefelbestimmung in Hüttenschlacken (A. M. Kargin und W. I. Tkačenko) 218

Methode zur Bestimmung des Gesamtschwefels in Erzen (A. T. Černyj und K. V. Podojnikowa) 218

Stahl und Eisen (O. Niezoldi; M. P. Babkin; E. I. Nikitina; L. M. Kulberg; I. M. Korenman; N. A. Tananajew; W. Küntscher und H. Kilger; G. Halfter; W. G. Guldner und A. L. Beach; L. Moreau; M. Lacombe und M. Nepper; P. Klinger; G. Thannheiser und E. Brauns; G. Thannheiser und H. Ploum; E. E. Čeburkova; N. M. Popova und A. F. Platonova; M. M. Schapiro und R. E. Grabarovskaja; J. u. T. Lukaševič-Duvanova; H. U. v. Vogel; I. Bohm; G. Hotot; J. L. Hague, R. A. Paulson und H. A. Bright; T. S. Ma und G. Zuazaga; V. F. Mal'cev, F. M. Gercman und T. P. Temirenko; H. F. Beeghly; K. Dodero und R. Rambeaud; P. D. Korź; T. P. Temirenko; Ju. J. Usatenko und Ju. Ja. Orlova; M. H. Jenkins und J. A. V. Webb; L. Weiß und H. Sieger; U. T. Hill; J. L. Kassner und M. A. Ozier; A. Bacon; M. A. Babaev; B. G. A. Generosow; P. Agassant und J. L. Andrieux; E. L. Bennett, J. H. Harley und R. M. Fowler; K. Gardner, W. J. Rowland und H. Thomas; J. R. Cain und L. C. Maxwell; G. Ericson). Mit 1 Abbildung 219

Insekticide, Herbicide (A. A. Danish und R. E. Lidov; J. C. Gage; P. R. Averell und M. V. Norris; C. V. Bowen und F. Edwards jr.; F. J. Edwards und S. A. Hall; F. A. Gunther und R. C. Blum; P. R. Averell und M. V. Norris; E. Romano; J. T. Odencrantz und W. Riemann; B. Warshowsky und E. I. Schantz) 236

Brauchbarkeit verschiedener Methoden zur Bestimmung oberflächenaktiver Stoffe in verdünnten Lösungen (P. W. O. Wijga) 239

Apparat zur Bestimmung des Sauerstoffs in Metallen (W. A. Baker). Mit 1 Abbildung 294

Bestimmung des Schwefels in Metallen und Legierungen (C. L. Luke) . . . 295

Vereinfachte Methode zur Bestimmung von Zinn, Blei, Kupfer, Eisen, Aluminium und Cadmium in metallischem Zink (F. Bertram) 296

Reagens für die spektralphotometrische Bestimmung von Kupfer in Aluminiumlegierungen (L. H. Williams; T. B. Crumpler) 296

Schnellbestimmung der Legierungsbestandteile und Verunreinigungen in Leichtmetallen (J. Navarro; M. Tournaire) 297

Mikrobestimmung von Blei (Ch. C. Miller und L. R. Currie; Mahr und Ohle; Ch. C. Miller und L. Currie) 298

Tüpfelreaktionen für die Feststellung von Legierungsbestandteilen in Kupferlegierungen (B. S. Evans und D. G. Higgs) 299

Seite

Analyse von Zinnbronzen (J. W. Price; H. Holness und W. R. Schoeller; W. Hoffmann und G. B. Thackray; H. R. Fitter) 301
Amperometrische Bestimmung einiger Bestandteile von galvanischen Bädern (N. G. Čovnyk, N. N. Kuz'mina, A. N. Galkina und B. Ja. Stavik) 304
Analyse des Anodenschlamms bei der elektrolytischen Kupferraffination (R. S. Young) 305
Bestimmung des unlöslichen Rückstandes in öligen Brennstoffen (B. E. Jackson). Mit 1 Abbildung 305
Bestimmung des Ölgehaltes in Erdölparaffin (C. W. Layton) 305
Modifikation des Karl-Fischer-Verfahrens zur Wasserbestimmung in Kohlenwasserstoffen oder Petroleumfraktionen (W. S. Hanna und A. B. Johnson) 306
Siedeanalyse von Extraktionsbenzin (H. Pardun; Gg. R. Schultze und H. Stage, F. Stage; H. Macura, H. Grosse-Oestringhaus). Mit 1 Abbildung 307
Bestimmung von Chlor und Brom in Motorenbenzin (B. Pecherer, C. M. Gambrill und G. W. Wilcox) 308
Spektrophotometrische Bestimmung der aromatischen C_6-C_8-Kohlenwasserstoffe in Spaltbenzinen (Js. M. Varšovsky) 309
Methoden zur spektrophotometrischen Bestimmung von Schmiermitteln (G. L. Clark, M. H. Mueller und T. W. Culmer) 310
Jodometrische Bestimmung der Säurezahl von Lack (N. R. Kamath und V. B. Mainkar) 310
Destillationsverfahren zur Bestimmung des Lösungsmittelanteils in Lacken (C. P. A. Kappelmeier; H. Lackner) 311
Nachweis der Tylose in Waschmitteln und Nachweis capillaraktiver Substanzen (E. Weber) 311
Analysenmethoden für Wasch- und Reinigungsmittel (R. Neu; J. Tillmans, R. Strohecker und O. Heublein; K. Rauscher) 312
Colorimetrische Bestimmung von oberflächenaktiven Stoffen (G. R. Wallin; J. H. Jones) 313
Analyse von Sulforicinaten (Türkischrotöl) (M. Robinet und N. Chevron) 313
Bestimmung kleiner Mengen Safrol in der Seife (N. H. Ishler, E. Broker und C. R. Gerber) 314
Trennung von Adipin- und Sebacinsäure (W. S. Wise) 314
Bestimmung von Spuren Eisen, Kupfer, Blei und Quecksilber in Polyvinylchlorid-Fabrikaten (W. T. Rees) 315
Quantitative Bestimmung der vicinalen (1, 2, 3)- und ortho (1, 2)-Hydroxylgruppen in Polyphenolen und Gerbstoffen (A. L. Kursanov und M. N. Zaprometov) 315
Colorimetrische Bestimmung der Pektinstoffe in der Baumwolle (S. M. Stark) 316
Anwendung der Tüpfelanalyse zur Kontrolle der Komponenten von rohen Gummimischungen (L. M. Kulberg, G. A. Bloch und E. A. Golubkowa; L. M. Kulberg und G. A. Bloch) 317
Qualitative Analyse von Kautschuk und Kunstharzgemischen (S. J. Burmistrov) 318
Mikrochemische Bestimmung der Carbonylzahl (G. Gorbach; W. Leithe) . 391
Nachweis von Mineralöl in fetten Ölen (H. Patzsch; J. Grossfeld) 392
Bestimmung der gesättigten Fettsäuren in Fetten (J. Fitelson) 392
Verseifungszahl und Reichert-Meißl-Zahl von Fetten (K. Täufel und I. Jacob) 393
Jodzahl und Rhodanzahl des Wollfettes (W. Gänsle) 393
Bestimmung von rotenoiden Stoffen in Petroleumsprühmitteln (H. Jakobs; Th. M. Meyer; F. A. Gunther) 394

Seite

K. Fischer-Titration von Wasser in pflanzlichen Drogen (N. A. Hulme und A. Osol) 394

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Tryptophanbestimmung in biologischem Material (B. Zorn) 319
Mikromethode zur Bestimmung von Tryptophan (E. Steers und M. G. Sevag) 320
Chemische Bestimmung der Pantothensäure (R. Crokaert) 320
Einfluß verschiedener hämolytischer Agenzien (Saponinpräparate) auf die Sauerstoff- und Kohlendioxydbestimmung im Blut (A. J. Cummins, J. K. Clark, A. P. Crosley jun. und H. G. Barker; A. Hiller, J. Plazin und D. D. van Slyke) 395
Bestimmung von Kohlenoxyd im Blut (M. Bonneau; H. Rossmann; Sendroy und Liu; G. Hüfner; N. C. Klendshoj, M. Feldstein und A. L. Sprague). Mit 2 Abbildungen 395
Bestimmung kleiner Stickstoff-Mengen in serologischen Niederschlägen (F. Lanni, M. L. Dillon und J. W. Beard; D. Pressman; M. Heidelberger und C. F. C. Macpherson; O. Folin und V. Ciocalteu; E. A. Kabat und M. M. Mayer) 397
Bestimmung des eiweißgebundenen Jods (A. C. Connor, G. M. Curtis und R. E. Swenson; A. L. Chaney) 398
Methode zur Bestimmung von Phenol in biologischen Flüssigkeiten (P. E. Portner). Mit 1 Abbildung 399
Alloxanbestimmung im Blut und in Geweben (N. Siliprandi) 400
Bestimmung von Urethan im Blut (N. K. Schaffer, F. N. Le Baron und B. S. Walker) 400
Routine-Bestimmungen von 3,5-Dinitro-o-Kresol (V. H. Parker) 453
Bestimmung des Homosulfanilamid-Hydrochlorids (McChesney, M. E. Auerbach, J. S. McAuliff und H. W. Eckert) 454
Ultraviolette spektrophotometrische Bestimmung von Theophyllin und Theobromin im Blut und Gewebe (J. A. Schack und S. H. Waxler) . . . 454
Bestimmung von Phenodoxon im Harn (J. E. Page und H. H. King) . . . 455
Colorimetrische Bestimmung von Panthenol und von Pantothenaten (E. G. Wollish und M. Shmall) 455
Globulin (J. de la Huerga, H. Popper, M. Franklin und J. I. Routh; J. de la Huerga und H. Popper; H. B. Salt; B. Josephson und H. Anduren; A. Gornall, C. Bardawill und M. David) 456
Adrenalin (A. Lund; A. Lund) 457
Quantitative Bestimmung von Dehydroisoandrosteron (C. C. Jensen; W. Dirscherl und F. Zilliken; C. C. Jensen) 459
Bestimmung der Nicotinsäure (Th. E. Friedemann und E. J. Frazier) . . . 459
Mikromethode zur Bestimmung des Gesamttocopherols im Blutserum (M. L. Quaife, N. S. Scrimshaw und O. H. Lowry) 460
Bestimmung von Ergothionein in reinen Lösungen und im Blut (G. Hunter) 461
Colorimetrische Bestimmung von Mannosestreptomycin und Dihydromannosestreptomycin (J. A. Kowald und B. Robert; R. Dreywood) . . 461

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Quantitative Bestimmung von Halogenkohlenwasserstoffen (E. Schifferli) 462
Anwendung der Ross-Reaktion auf Trihalogenderivate (H. Griffon, N. Mossanen und J. Legault-Démare) 462
Bestimmung von Trichloressigsäure (R. Frant und F. Westendorp) 463
Untersuchung von Bleivergiftungen bei Tieren (D. J. Brown) 463
Nachweis und Bestimmung kleinster Thalliummengen in Leichenteilen (H. Jansch und F. X. Mayer; K. E. Mann) 463

Zum 60. Geburtstag von Herrn Prof. Dr. W. Geilmann.

Von

H. Bode und F. Strassmann.

Wilhelm Geilmann, außerordentlicher planmäßiger Professor für analytische Chemie an der Universität Mainz, feiert am 16. Mai seinen 60. Geburtstag. Er wurde am 16. 5. 1891 in Unterrieden bei Witzenhausen (Bez. Kassel) geboren. Nach dem Abschluß der Schulausbildung mit dem Abitur im Jahre 1911 begann er mit dem Studium der Chemie in Göttingen bei Wilke-Dörfurt, Tollens, Wallach, Tamman, Zsigmondy und Mannich, bei dem er 1914 mit einer Promotion über den Nachweis des Methylalkohols sein Studium abschloß. Anschließend arbeitete er, abgesehen von einer Unterbrechung durch den Krieg 1914 bis 1918, als Assistent am Landwirtschaftlichen Versuchsfeld und am Agrikulturchemischen Institut der Universität Göttingen unter Prof. v. Seelhorst. Im Juli 1923 berief ihn W. Biltz an das Anorganisch-chemische Institut der T. H. Hannover, wo er nach der Habilitation (1924) im Jahre 1928 einen Lehrauftrag für Mineralanalyse und Bodenkunde erhielt, der einige Jahre später in einen Lehrauftrag für spezielle analytische und anorganische Chemie umgewandelt wurde. Im September 1929 erfolgte seine Ernennung zum außerordentlichen Professor, im November 1939 zum außerplanmäßigen Professor. Im Jahre 1942 wählte die Kaiserlich Leopoldinische Carolinische deutsche Akademie der Naturforscher zu Halle ihn zum Mitglied. 1944 übernahm er die Leitung der an der T. H. Hannover neugeschaffenen Abteilung für spezielle analytische Chemie. Im November 1950 folgte er einer Bitte und nahm einen Ruf als planmäßiger Extraordinarius für analytische Chemie an die Universität Mainz an.

Diese nüchternen Daten weisen kaum irgendwelche Besonderheiten auf, aber es verbirgt sich hinter ihnen eine wirklich ungewöhnliche Fülle von erfolgreichen Arbeiten. Eine gute Ausbildung in Studium und Praxis und eine einzigartige manuelle Geschicklichkeit verbunden mit der stets streng kritischen Beurteilung eigener wie fremder Ergebnisse und einem erstaunlichen Verständnis für technische Probleme

haben ihn zu einem der ersten Analytiker Deutschlands gemacht. Ein kurzer Überblick über einige seiner Arbeiten mag einen flüchtigen Eindruck von der Vielseitigkeit seiner Interessen geben.

In Göttingen hat er eine Reihe von Arbeiten über Bodenanalysen, den Einfluß verschiedener Stoffe auf den Pflanzenwuchs und Mikrostickstoffbestimmungen ausgeführt. Seine Untersuchungen über analytische Probleme brachten während seiner Arbeiten in Hannover eine ständig wachsende Zusammenarbeit mit der Industrie und auch mit Behörden mit sich. Die Untersuchung vorgeschichtlicher und frühgeschichtlicher Fundstücke führte zum Ausbau mikrochemischer Arbeitsmethoden und zur Entwicklung von Verfahren zur Konservierung derartiger Materialien. Die Ergebnisse führten zu einer wesentlichen Bereicherung der Erkenntnisse der Kulturgeschichtsforschung. Die mikrochemische Analyse mußte im Laufe dieser Untersuchungen bald auf weitere Gebiete ausgedehnt werden. Seine umfangreichen Arbeiten auf dem Gebiet der modernen Glasanalyse, über Selen-Erzvorkommen, über Nachweis und Bestimmung von Germanium im Zusammenhang mit der Aufnahme von Germanium durch Pflanzen und über toxikologische Probleme, die Chemie des Rheniums, die er mit seinen Mitarbeitern so gründlich bearbeitet hat, daß unsere heutigen wesentlichen Kenntnisse über das Verhalten des Rheniums und seiner Verbindungen auf den Ergebnissen dieser Arbeiten beruhen, vervollständigen das Bild seiner Interessengebiete. Beim Studium dieser Arbeiten wird man häufig entdecken, daß er bei der Forderung größter Schärfe und Genauigkeit mit Erfolg danach strebt, die jeweilige Aufgabe mit einem Minimum an Aufwand und Zeit zu lösen. Das wird ihm durch seine theoretische und praktische Beherrschung alter wie modernster Arbeitsmethoden ermöglicht, wie ein Studium seiner Arbeiten auf dem Gebiet der Analyse auf trockenem Wege zeigt, einem Gebiet, auf dem er als einer der letzten Meister gelten kann. Schwererwiegend aber als dieses glänzende Ergebnis eines arbeitsreichen Lebens ist die im Laufe dieser Arbeit gewonnene Überzeugung von der grundsätzlichen Wichtigkeit einer guten analytischen Ausbildung des Nachwuchses und die zur Erfüllung dieser als notwendig erkannten Forderung aufgewandte Arbeitskraft und Geduld. Unbeirrt durch alle entmutigenden Widerstände von seiten verständnisloser Ministerial- und Hochschulverwaltungen und vor allem auch durch

Fachkollegen, die bei anders gelagerten Interessen, die analytische Chemie mehr oder minder als eine seit Jahren kochbuchmäßig festgelegte Routinearbeit betrachteten, hat W. Geilmann stets versucht, die Leistungsfähigkeit der bestehenden Methoden durch sinnvolle Änderungen den ständig steigenden Forderungen der Praxis anzugleichen, eine, Arbeit die niemand mehr zu würdigen weiß, als eben die Praxis und der enge Kreis seiner Schüler und Mitarbeiter. Denn sein Können und Wissen hat er stets nicht nur durch die Lehre, sondern auch durch das Beispiel weitergegeben. In dauernden fachlichen Unterhaltungen mit seinen Studenten hat er versucht, ihren Blick für das Wesentliche einer Aufgabe zu üben und sie mit der Methodik seines eigenen Denkens vertraut zu machen.

Einen wie tiefen Eindruck er bei seinen Schülern dabei auch menschlich hinterließ, das geht am klarsten aus den zahlreichen Widmungen hervor, die dem scheidenden Leiter des Labors für spez.-anal. Chemie in Hannover bei seinem Weggang nach Mainz von seinen Freunden, Schülern und Studenten zuteil wurden. Mit diesem Schritt hat er nochmals, deutlicher als je zuvor, gezeigt, welches Verantwortungsbewußtsein ihm eigen ist. Er hat eine gute Arbeitsmöglichkeit aufgegeben und gegen eine im Anfang der Entwicklung befindliche eingetauscht, um einem größeren Kreis in Mainz seine Fähigkeiten zur Verfügung zu stellen und seinen Studenten Lehrer und Berater zu sein. Im Interesse des wissenschaftlichen Nachwuchses und des Ansehens der Chemie ist ihm noch manches der Lehre und Forschung gewidmete Arbeitsjahr unter ständig verbesserten Bedingungen zu wünschen.

Einer Anregung aus seinem früheren Hannoveraner Kollegenkreis folgend, widmen Fachgenossen, Schüler und Freunde Herrn Prof. Geilmann das vorliegende Heft zu seinem 60. Geburtstag.

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut und Pregl-Laboratorium der Universität Graz, Österreich (Vorstand: Prof. Dr. H. Lieb).

Lithiumaluminiumhydrid als Reagens zur mikroanalytischen Bestimmung funktioneller Gruppen*.

Von

W. Schöniger.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 4. Januar 1951.)

Lithiumaluminiumhydrid, das in den letzten Jahren in steigendem Maße in der präparativen organischen Chemie als Reduktionsmittel verwendet wird, kann auch mit Erfolg für quantitative Bestimmungen funktioneller Gruppen herangezogen werden. Krynitsky, Johnson u. Carhart[1] waren die ersten, welche darauf aufmerksam machten, daß Lithiumaluminiumhydrid quantitativ mit Substanzen reagiert, welche aktiven Wasserstoff enthalten. Lieb u. Schöniger[2] beschrieben eine mikrogasvolumetrische Bestimmung funktioneller Gruppen, die mit Lithiumaluminiumhydrid reagieren. Nach dieser Methodik, die mit 2—5 mg Substanz arbeitet, wird der bei der Umsetzung entbundene Wasserstoff in einer Mikrogasbürette gemessen und aus dem Volumen des entstandenen Wasserstoffes auf die Zahl der mit Lithiumaluminiumhydrid in Reaktion getretenen Gruppen geschlossen. Die bei dieser Arbeit erhaltenen Resultate zeigten außerordentlich interessante Zusammenhänge zwischen der Stellung der funktionellen Gruppen und ihrer Reaktionsfähigkeit mit Lithiumaluminiumhydrid, so daß eine quantitative Untersuchung möglichst vieler organischer Verbindungen mit Lithiumaluminiumhydrid gerechtfertigt erschien. Zu diesem Zwecke war es wünschenswert, die Methodik der quantitativen Bestimmung so umzuarbeiten, daß der bei der Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid entbundene Wasserstoff nicht gasvolumetrisch, sondern *maßanalytisch* erfaßt werden kann. Diese neue Ausführungsform wurde durch folgendes Prinzip erreicht:

Der bei der Reaktion der organischen Substanz mit Lithiumaluminiumhydrid entstandene Wasserstoff wird über Kupferoxyd zu Wasser verbrannt und nach dem Verfahren zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff nach Unterzaucher[3] über einen auf 1100—1120° C erhitzten Kohlekontakt geleitet, wo die dem Wasser äquivalente Menge Kohlenstoffmonoxyd entsteht. Dieses wird mit auf 120° C erwärmten

* Herrn Prof. Dr. W. Geilmann zum 60. Geburtstag gewidmet.

Jodpentoxyd zur Reaktion gebracht, so daß die entsprechende Menge Jod entsteht, welche in einem mit Natronlauge benetzten Rohr aufgefangen wird. Nach Oxydation des Jods zu Jodat mit Brom-Eisessig wird in der üblichen Weise mit Natriumthiosulfatlösung titriert. Als Spülgas wird sauerstofffreier Stickstoff verwendet.

Der Aufbau der Apparatur ist aus der Abbildung zu entnehmen. Der aus einer Stahlflasche des Handels mit Reduzierventil entnommene Stickstoff wird nach Meyer und Ronge[4] über aktives Kupfer geleitet, um vorhandene Sauerstoffspuren zu entfernen. Das Trockenrohr *(TR)* ist mit Natronasbest und Phosphorpentoxyd auf Bimsstein gefüllt, der Blasenzähler *(BZ)* mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt. Das Reaktionskölbchen *(RK)* trägt einen seitlichen Schliff, welcher die Zugabe der Substanz im geschlossenen System ermöglicht. Die Ausfrierfalle *(AF)*, welche mit einem Gemisch von festem Kohlendioxyd und Aceton gekühlt ist, dient zur Entfernung von mitgerissenen Lösungsmitteldämpfen. Das Stickstoff-Wasserstoffgemisch wird sodann über Kupferoxyd geleitet, welches durch einen elektrischen Ofen auf etwa 500° C erhitzt wird. Daran anschließend befindet sich eine Schicht metallischen Kupfers. Die nun folgende Kohleschicht wird mittels eines elektrischen Ofens auf 1100—1120° C erhitzt. Das Quarzrohr, in welchem die Umsetzung des Wasserstoffes über Wasser zu Kohlenoxyd stattfindet, geht in eine Capillare über, welche mittels eines Stückes Gummischlauches mit einem Glashahn *(H_4)* und dieser mit dem Jodpentoxydrohr *(JR)* verbunden ist. Eine Hohlgranate *(HG)*, mit

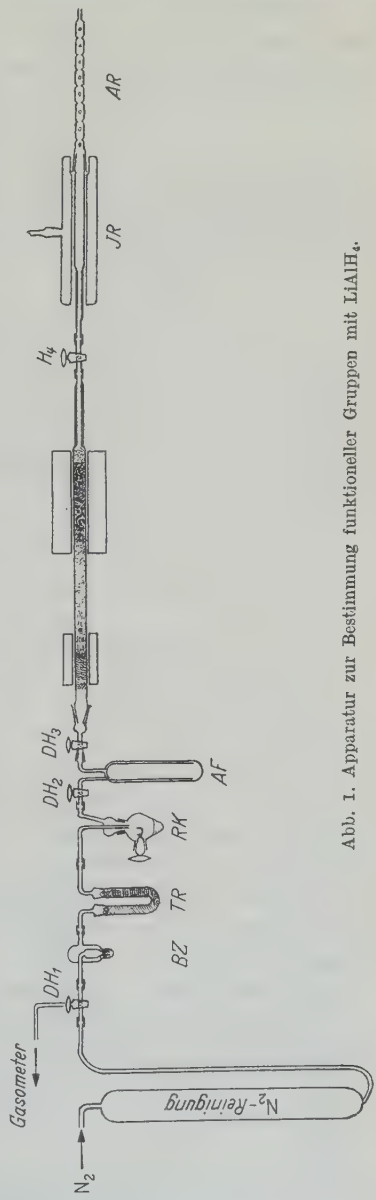


Abb. 1. Apparatur zur Bestimmung funktioneller Gruppen mit $LiAlH_4$.

Eisessig gefüllt, ermöglicht es, das Jodpentoxyd auf 120° C zu erwärmen. Das Absorptionsrohr *(AR)* wird mit einem nicht gefetteten Schliff mit dem Jodpentoxydrohr verbunden und vor jeder Bestimmung mit 20%iger Natronlauge benetzt. Die Dreiweghähne *(DH_1, DH_2, DH_3)* und der Hahn H_4 gestatten das Ausspülen der Ausfrierfalle und in Verbindung mit dem Stickstoffgasometer die Aufrechterhaltung eines Stickstoffdruckes in der Apparatur bei Nichtgebrauch.

Die Bestimmung wird folgendermaßen durchgeführt: Die Substanz wird in einem Folien-Näpfchen in einer Menge von 2—5 mg eingewogen und dieses in das Schälchen des seitlichen Hahnes des Reaktionskölbchens gestellt. In das Reaktionskölbchen werden 1—2 ml einer propylätherischen Lösung von Lithiumaluminiumhydrid gegeben. Nachdem der bei dieser Operation mit eingeführte Sauerstoff durch entsprechende Stellung des Dreiweghahnes *(DH_3)* seitlich ausgespült worden ist, wird der Hahn des Reaktionskölbchens rasch um 180° gedreht und dadurch die Substanz in die Hydridlösung eingeworfen. Das Reaktionskölbchen wird mit Eiswasser gekühlt und mäßig geschüttelt. Der Stickstoffstrom, welcher eine Geschwindigkeit von 8—10 ml/min hat, spült den entstehenden Wasserstoff in das Verbrennungsrohr, wo die Umsetzung zu Kohlenmonoxyd erfolgt. Das letztlich entstehende Jod wird im Absorptionsrohr aufgefangen. Dieses wird nach Beendigung der Analyse abgenommen und mit destilliertem Wasser rasch in ein mit Brom-Eisessig beschicktes Titrationskölbchen ausgespült. Nach Zugabe einer wäßrigen Natriumacetat-Lösung wird das überschüssige Brom mit Ameisensäure zerstört und nach Zugabe von Kaliumjodid und Ansäuern mit 2 n Schwefelsäure das ausgeschiedene Jod mit 0,02 n Natriumthiosulfatlösung titriert.

$$\% \, H^+ = \frac{\text{ml } 0{,}02 \text{ n } Na_2S_2O_3 \cdot 0{,}0084 \cdot 100}{\text{mg Einwaage}}.$$

Tabelle 1.

mg Subst.	µg H^+ ber.	µg H^+ gef.	% H^+ ber.	% H^+ gef.	Δ % H^+	Zahl H^+ gef.
Benzoesäure						
4,327	35,8	36,0	0,825	0,825	0,000	1,00
4,650	38,4	38,7		0,830	+ 0,005	1,01
2,800	23,2	21,4		0,765	— 0,060	0,93
Salicylsäure						
2,561	37,5	37,8	1,47	1,48	+ 0,01	2,02
2,310	33,8	34,3		1,49	+ 0,02	2,03
Tribromphenol						
4,382	13,4	13,5	0,305	0,308	+ 0,003	1,01
5,744	17,5	17,4		0,303	— 0,002	1,00
Acetanilid						
2,800	20,9	20,8	0,745	0,740	— 0,005	1,00
2,803	20,9	21,0		0,750	+ 0,005	1,00
4-Amino-benzoesäure-äthylester (Anästhesin)						
3,158	19,2	18,4	0,605	0,580	— 0,025	0,96
2,329	14,2	14,6		0,620	+ 0,015	1,02

Einige Beleganalysen (Tab. 1), für deren Durchführung Herrn cand. phil. E. Höfling gedankt sei, sollen die Genauigkeit der beschriebenen Methodik unter Beweis stellen.

Die Arbeit wurde durch ein Van't Hoff-Stipendium ermöglicht, wofür an dieser Stelle der Dank zum Ausdruck gebracht werden soll.

Literatur.

[1] Krynitsky, J. A., J. E. Johnson u. H. W. Carhart: J. Amer. Chem. Soc. **70**, 486 (1948). — [2] Lieb, H., u. W. Schöniger: Mikrochem. **35**, 400 (1950); vgl. diese Z. **132**, 188 (1951). — [3] Unterzaucher, J.: Chemie-Ing. Techn. **22**, 39 (1950); vgl. diese Z. **132**, 291 (1951). — [4] Meyer, F. R., u. G. Ronge: Angew. Chem. **52**, 637 (1939).

Dr. W. Schöniger, Graz, Universitätsplatz 2.

Aus dem Universitäts-Institut für Lebensmittelchemie Frankfurt a. M.

Über ein Verfahren zur Mikrobestimmung des Phosphors*.

Von

W. Diemair und R. Baier.

(Eingegangen am 19. Februar 1951.)

Für Stoffwechselversuche in raschwüchsigen Nährhefen (Torula utilis) war eine in Reihenuntersuchungen rasch durchführbare Methode zur quantitativen Bestimmung von P notwendig, die auch auf geringe Mengen ansprach[1]. Die bekannte Methode von J. Tillmans, H. Riffart und A. Kühn[2], die recht gute Ergebnisse lieferte, war für die vorliegenden Zwecke, infolge der geforderten dauernden Kühlung, zu umständlich. Das Verfahren von N. v. Lorenz[3] und dasjenige von R. Woy-Finkener[4] war besonders bei kleinen P-Mengen zu ungenau. Es wurden hier Schwankungen bis zu 4 und 5% beobachtet. Eine bessere Genauigkeit war zwar bei der Fällung der im Kühlschrank abgekühlten Lösung möglich, die Werte waren aber erst nach 24 Std zu ermitteln. Die colorimetrische Methode zeigte Fehler bis zu etwa 3%, was durch Ablesefehler im Stufenfotometer und durch das verzögerte Einhalten der Erhitzungsdauer von einer Stunde bei konstanter Temperatur mit bedingt war. Diese Methoden schieden daher für die vorliegenden Zwecke aus, weshalb nach einem titrimetrischen Verfahren gesucht wurde, das bei einer großen Genauigkeit auch zeitsparend sein sollte.

Eine direkte Titration der Phosphorsäure erwies sich nicht als günstig, da keine reproduzierbaren Werte erhalten werden konnten. Es wurde

* Herrn Prof. Dr. W. Geilmann zum 60. Geburtstag gewidmet.

nun versucht, die Molybdänsäure nach Entfernung des Ammoniums mit Lauge zu titrieren[5], wobei sich aber herausstellte, daß das Ammonium in dem Ammoniumphosphormolybdat-Komplex (PA) sehr fest gebunden ist, so daß, selbst nach einstündigem Kochen, das gesamte Ammonium nicht in Freiheit gesetzt werden konnte. Diese Beobachtung veranlaßte dazu, den Phosphor über den Ammoniumgehalt von (PA) nach Kjeldahl in der Parnas-Wagner-Apparatur zu ermitteln. Bekanntlich wird das Phosphor-Stickstoff-Verhältnis des heiß gefällten Komplexes $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$ mit 1:3 angegeben. In Wirklichkeit ist es aber recht unterschiedlich, so daß empirische Umrechnungsfaktoren erforderlich sind. Um an deren Stelle den theoretisch errechneten Wert verwenden zu können, wodurch die Sicherheit der P-Bestimmung gewinnt, wurden die günstigsten Fällungsbedingungen, vor allem in Hinsicht der Dauer der Erhitzung und Art und Menge der verdünnten Säuren festgestellt und versucht, aus diesen Beobachtungen eine neue Mikromethode zur Phosphor-Bestimmung zu entwickeln.

Eigene Versuche.

In den in bekannter Weise heiß gefällten und gravimetrisch bestimmten (PA)-Niederschlägen wurden der Phosphor- und der Stickstoffgehalt ermittelt, wobei sich die in Tab. 1 festgehaltenen Werte ergaben.

Tabelle 1. *N-Gehalt des gravimetrisch bestimmten Ammoniumphosphormolybdats.*

Sollwert mg P	gravimetrisch bestimmt mg P	Fehler %	Titrim. bestimmter N-Gehalt mal 0,738 = mg P	Fehler %
1,4090	1,4466	+ 2,67	1,2200	— 13,44
1,4090	1,4554	+ 3,29	1,2830	— 8,94
1,4090	1,4603	+ 3,72	1,0774	— 23,54
1,4090	1,5013	+ 6,55	1,5718	+ 11,55

Die (PA)-Niederschläge sind verschieden zusammengesetzt und entsprechen nur bedingt der Formel $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$. Außerdem gehen, bei zwar ungefährer Übereinstimmung der gravimetrischen Werte, die Werte für den Ammoniumgehalt auseinander. Dies scheint von den Fällungsbedingungen abzuhängen und durch die Art und Menge der verdünnten Säuren und durch die Erhitzungsdauer bedingt zu sein. Aus diesem Grund wurde die Art und Dauer der Erhitzung genauer verfolgt und dabei so verfahren, daß zur Bildung des Niederschlags 5 min lang mit einem elektrischen Rührwerk gerührt und damit das 1 min lange Umschütteln und das viertelstündige Absitzenlassen des Niederschlages ausgeschaltet.

Wie aus der Tab. 2 hervorgeht, nimmt mit zunehmender Erhitzungsdauer der Ammoniumgehalt des Komplexes zu, am geringsten (+ 0,93 %) bleibt der Fehler beim Erhitzen bis zum Blasenwerfen.

Tabelle 2. *Einfluß der Erhitzungsdauer auf den P-Wert.*

Erhitzungsdauer	mg Phosphor		Fehler in %
	Sollwert	gefundener Wert	
Blasenwerfen	1,0670	1,0770	+ 0,93
	0,9387	0,9420	+ 0,35
10 sec kochen	0,6143	0,6317	+ 2,83
	1,2280	1,2520	+ 1,95
2,5 sec kochen	1,2280	1,2860	+ 4,72
	1,8430	1,9730	+ 8,63
5 min kochen.	1,8430	2,0020	+ 9,93

Dabei wurde noch festgestellt (Tab. 3 und 4), daß in salpetersaurer Lösung die Konstanz geringer ist als in schwefelsaurer und daß mit zunehmender Konzentration der Fehler größer wird.

Tabelle 3. *P-Fällung in salpetersaurer Lösung.*

ml konz. Salpetersäure	mg Phosphor		Fehler in %
	Sollwert	gefundener Wert	
5,0	0,5284	0,5242	— 8,0
5,0	0,6258	0,5663	— 9,5
5,0	1,2410	1,1340	— 9,4
5,0	1,3680	1,2150	— 11,2
10,0	0,5578	0,5565	— 2,3
10,0	0,5297	0,5193	— 3,8

Tabelle 4. *P-Fällung in schwefelsaurer Lösung.*

ml konz Schwefelsäure	mg Phosphor		Fehler in %
	Sollwert	gefundener Wert	
1	0,5386	0,5609	+ 4,14
1	0,5386	0,5638	+ 4,68
2	0,5386	0,5697	+ 5,77
2	0,5386	0,5756	+ 6,87
3	0,5386	0,6052	+ 12,37
3	0,5386	0,6303	+ 12,04
5	0,5386	0,6480	+ 20,31
5	0,5386	0,6539	+ 21,41

Mit den Tab. 5 und 6 wird bestätigt, daß ein salpetersaures und schwefelsaures Gemisch (Verhältnis 10: 1) am günstigsten ist, wenn an Stelle von Ammoniumnitrat Ammoniumsulfat zugesetzt wird. Der Fehler läßt sich bei Einhaltung dieser Bedingungen auf etwa + 1 bis + 2% herabdrücken.

Tabelle 5. *P-Fällungen in HNO_3-H_2SO_4-Lösung.*

ml konz. Salpetersäure	ml konz. Schwefelsäure	mg Phosphor		Fehler in %
		Sollwert	gefundener Wert	
9,0	1,0	0,5578	0,5565	— 2,33
10,0	1,0	0,5578	0,5904	+ 5,84
5,0	0,5	0,5578	0,5830	+ 4,52
5,0	0,5	0,5578	0,5727	+ 2,57

Tabelle 6. *P-Fällungen unter optimalen Bedingungen.*

Nr.	Titrierte ml n/70 Salzsäure	mg Phosphor		Fehler in %
		Sollwert	gefundener Wert	
1	2,12	0,3128	0,3140	— 0,35
2	2,14	0,3159	0,3140	+ 0,60
3	2,17	0,3203	0,3140	+ 2,00
4	2,16	0,3188	0,3140	+ 1,53
5	2,16	0,3188	0,3140	+ 1,53
6	2,17	0,3203	0,3140	+ 2,00
1	4,30	0,6347	0,6280	+ 1,07
2	4,28	0,6317	0,6280	+ 0,59
3	4,30	0,6347	0,6280	+ 1,07
4	4,26	0,6288	0,6280	+ 0,13
5	4,34	0,6404	0,6280	+ 2,00
6	4,28	0,6317	0,6280	+ 0,59
1	6,48	0,9565	0,9420	+ 1,37
2	6,43	0,9491	0,9420	+ 0,75
3	6,39	0,9432	0,9420	+ 0,13
4	6,41	0,9469	0,9420	+ 0,52
5	6,47	0,9550	0,9420	+ 1,33
6	6,48	0,9565	0,9420	+ 1,37

Der Fehler kann nur vermindert werden, wenn der „Kochpunkt" als Ende der Fällung genau festgelegt werden kann. Wie aus der Tab. 7 hervorgeht, gelingt dies gut und ermöglicht eine Verminderung des Fehlers auf 0,1—0,9%.

Tabelle 7. *Erhaltene Werte nach Festlegung der genauen Temperatur.*

Nr.	Titrierte ml n/70 Salzsäure	mg Phosphor		Fehler in %
		Sollwert	gefundener Wert	
1	6,18	0,9122	0,9140	— 0,198
2	6,21	0,9166	0,9140	+ 0,284
3	6,25	0,9225	0,9140	+ 0,930
4	6,20	0,9151	0,9140	+ 0,120
5	6,24	0,9210	0,9140	+ 0,755
6	6,16	0,9092	0,9140	— 0,525

In weiteren Versuchen konnte noch gezeigt werden, daß für das Infreiheitsetzen von Ammoniak aus dem (PA)-Niederschlag nicht die Menge, sondern die Konzentration der Lauge maßgeblich ist und ferner, daß die N-Bestimmung insbesondere bei den zu ermittelnden Werten von etwa 300 μg Stickstoff genaue Zahlen liefert. Schwierigkeiten ergaben sich beim Einstellen der Säure und Lauge. Mehrmals umkrystallisierte Oxalsäure erwies sich wegen des inkonstanten Wassergehaltes als zu ungenau, da das „Ziehen" beim Titrieren (Tashiro-Indicator) stört. Beides ließ sich ausschalten, indem nicht in Säure, sondern in Wasser destilliert und das NH_3 unmittelbar (Tashiro-Indicator) titriert wird. Unter der Voraussetzung einer einwandfreien Kühlung treten keine Verluste an NH_3 in der Vorlage auf.

Aus den etwa 2000 Einzelbestimmungen ergab sich folgende Arbeitsvorschrift, die bei Serienbestimmungen nur etwa 15 min Zeitaufwand benötigt.

Benötigte Reagenzien:

34%ige Ammoniumsulfatlösung,
3%ige Ammoniummolybdatlösung,
konz. Salpetersäure,
absol. Alkohol,
wasserfreier Äther,
Tashiro-Indicator,
n/70 Salzsäure,
33%ige Natronlauge,
0,25 n Natronlauge.

Arbeitsvorschrift. Die nach dem nassen Aufschluß erhaltene PO_4-Lösung wird in einen 100 ml Weithals-Erlenmeyerkolben einpipettiert, mit dest. Wasser auf 25 ml aufgefüllt und mit 10 ml 34%iger Ammoniumsulfatlösung, 7,5 ml 3%iger Ammoniummolybdatlösung und 5 ml konz. Salpetersäure versetzt. Hierauf wird die Lösung über einem Asbestnetz mit einem Bunsenbrenner bis auf 94° C erhitzt, der Brenner sofort entfernt und das Rührwerk eingeschaltet. Nach 5 min langem Rühren wird der Rührer abgestellt und der an ihm haftende Niederschlag in den Kolben gebracht. Der Inhalt des Kolbens wird durch einen 3 G 4-Tiegel abgesaugt, der in dem Kolben verbliebene Niederschlag mit 40—50 ml dest. Wasser in den Tiegel gespült. Der so erhaltene Ammoniumphosphormolybdatniederschlag wird unter Aufwirbeln und Absaugen mit je 20 ml absolutem Alkohol und wasserfreiem Äther getrocknet. Dann wird der Niederschlag im Tiegel mit dreimal 5 ml 0,25 n Natronlauge gelöst und die Lösung in einen Erlenmeyerkolben abgesaugt. Mit dieser Lösung wird die Stickstoffbestimmung nach Parnas-Wagner durchgeführt. Der erhaltene Stickstoffwert wird mit dem Faktor 0,738 multipliziert und ergibt den Phosphorgehalt in der untersuchten Lösung.

Zusammenfassung.

Es wird über eine Mikromethode zur Phosphor-Bestimmung berichtet, deren Prinzip darauf beruht, daß man den Ammoniumgehalt des Ammoniumphosphormolybdat-Komplexes nach Kjeldahl in der Parnas-Wagner-Apparatur bestimmt und daraus den P-Gehalt berechnet. 2000 Einzelbestimmungen haben gezeigt, daß die Methode bei genauer Einhaltung der angegebenen Bedingungen gut reproduzierbare Werte liefert.

Literatur.

[1] Diemair, W., u. C. Boresch: diese Z. **130**, 4 (1950); vgl. auch Mitteilungsblatt der GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie **11/12**, 104 (1950). — [2] Tillmans, J., H. Riffart u. A. Kühn: Z. Unters. Lebensm. **60**, 375 (1930). — [3] Lorenz, N. v.: Landwirtschaftl. Vers.Stat. **55**, 183 (1901); **66**, 203 (1907); Chem. Ztg. **32**, 707 (1908); vgl. auch diese Z. **48**, 330 (1909). — [4] Woy, R.: Chem. Ztg. **21**, 442 u. 469 (1897). — [5] Lindner, P.: Z. angew. Chem. **35**, 346 (1922).

Prof. Dr. Dr. W. Diemair, Frankfurt a. M., Paul-Ehrlich-Straße 40.

Aus dem Untersuchungslaboratorium der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. (Leiter: Dr. B. Wurzschmitt).

Die Analyse von Monoäthylenglykol, Diäthylenglykol und Diäthylenglykolmonoäthyläther nebeneinander*.

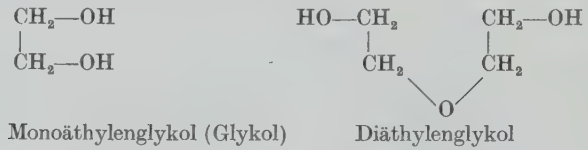
Von

Bernhard Wurzschmitt.

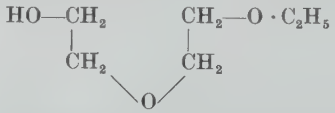
Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 24. Februar 1951.)

Die von Wagenaar zum Nachweis von Fetten (Glycerin) angegebene Methode[1] beruht darauf, daß aliphatische Verbindungen, die an zwei oder mehr benachbarten Kohlenstoffatomen Hydroxylgruppen tragen, in wäßrig-alkalischer Lösung mit Kupfersulfat bzw. -hydroxyd lösliche kupferhaltige Komplexe zu bilden vermögen. Da diese Bedingung von den 3 in Frage stehenden Verbindungen:



Monoäthylenglykol (Glykol) Diäthylenglykol



Diäthylenglykolmonoäthyläther (Äthylglykol).

nur vom Monoäthylenglykol erfüllt wird, mußte sich dieses neben den beiden anderen Verbindungen einwandfrei nachweisen bzw. bestimmen lassen. Einige Versuche bestätigten diese Vermutung. Die Prüfung wurde in folgender Weise ausgeführt:

* Herrn Prof. Dr. W. Geilmann zum 60. Geburtstag gewidmet.

Je 1 ml des auf Äthylenglykol zu prüfenden Produktes wurde in einem Glasstöpselschüttelzylinder von 50 ml Inhalt mit 35 ml Wasser, 7 ml konz. Natronlauge (540 g NaOH zu 1000 ml) und nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur mit 5 ml Kupfersulfatlösung (200 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ zu 1000 ml) versetzt, zur 50 ml-Marke aufgefüllt, einige Minuten kräftig geschüttelt und filtriert. Ist das Filtrat stärker Blau gefärbt, als das eines gleichzeitig angesetzten Blindversuches (wegen der geringen Löslichkeit des Natriumcuprits), so ist Äthylenglykol in der Probe anwesend, und zwar um so mehr, je stärker blau das Filtrat gefärbt ist.

Die bei der qualitativen Prüfung gemachten Erfahrungen ermutigten dazu, die Methode zu einer quantitativen Methode auszubauen, zumal es dann möglich sein mußte, den Gehalt an Polyglykoläthyläther und Diäthylenglykol bei den stark verschiedenen Dichten beider Verbindungen: 0,9790 und 1,1160 bei $\frac{20°}{4°}$ indirekt zu bestimmen bzw. zu berechnen.

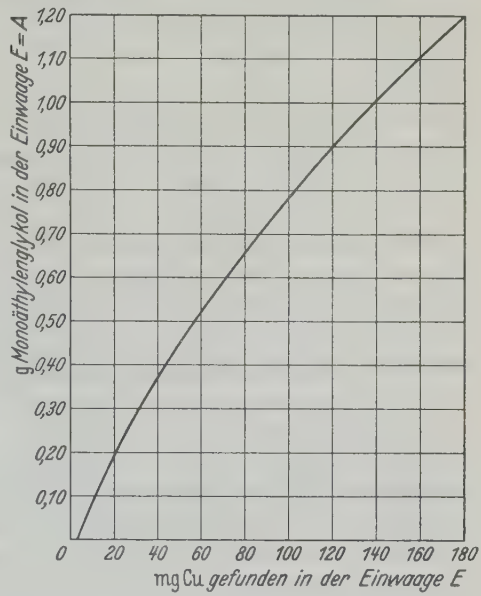


Abb. 1.

Eine direkte Proportionalität zwischen dem Gehalt an Monoäthylenglykol und dem im Filtrat gelösten Kupfer besteht leider nicht, hauptsächlich deswegen, weil das in wechselnden Mengen vorhandene überschüssige Kupferhydroxyd außerordentlich stark absorbierend und ausflockend auf den Kupferalkali-Monoäthylenglykol-Komplex wirkt. Doch läßt sich durch Vergleichsversuche mit reinen Monoäthylenglykollösungen eine Kurve ermitteln, aus der für jeden gefundenen Kupferwert der zugehörige Monoäthylenglykolwert entnommen werden kann (Abb. 1). Dieses Kurvenblatt ist natürlich nur dann verwendbar, wenn die Bestimmung in genau derselben Weise (auch hinsichtlich der Temperatur) erfolgt, wie dies bei der Ermittlung der Kurvenwerte geschehen ist:

Ein 50 ml-Meßkölbchen mit nicht zu kleinem Raum oberhalb der Marke wird mit dem zu untersuchenden Substanzgemisch, sei es direkt, sei es als aliquoter Teil einer wäßrigen Lösung (Einwaage *E*) beschickt. Die Einwaage darf das Volumen von 35 ml nicht überschreiten und wird, falls sie dieses Volumen nicht erreicht, mit Wasser auf dieses Volumen ergänzt. Dann gibt man 7 ml konz. Natronlauge

(540 g NaOH zu 1000 ml) zu, schüttelt um und läßt das Kölbchen ½ Std. zum Temperaturausgleich verschlossen stehen. Nach Zusatz von 5 ml Kupfersulfatlösung (200 g $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ zu 1000 ml) wird sofort mit Wasser zur Marke aufgefüllt und dann das Kölbchen 1 Std maschinell geschüttelt. Danach wird durch ein trockenes, glattes Filter in ein trockenes Erlenmeyer-Kölbchen unter Verwerfung der ersten 5 ml Filtrat filtriert. Man pipettiert 30 ml des Filtrats in einen mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehenen Erlenmeyer-Kolben, säuert mit 10 ml 50%iger Schwefelsäure an, läßt auf Zimmertemperatur abkühlen, setzt 2 g Jodkalium zu und läßt 10 min verschlossen stehen. Nach Zugabe von 3,5 ml 1%iger Stärkelösung wird das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n Thiosulfatlösung titriert (Verbrauch a ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung)*:

$\frac{a \cdot 6{,}357 \cdot 5}{3}$ = mg durch die Einwaage E löslich gemachtes Kupferhydroxyd als Cu. Daraus ergibt sich aus Abb. 1 der zugehörige Wert für Monoäthylenglykol in g in der Einwaage $E = A$.

$$\frac{A \cdot 100}{E} = \%\ \text{Äthylenglykol} = B.$$

Bei Produkten mit unbekanntem Gehalt an Monoäthylenglykol macht man am besten eine Serie aus etwa 5—6 ansteigenden Einwaagen als Vorversuch, um über die Größe des Äthylenglykolgehaltes Aufschluß zu erhalten. Da nämlich die Kurventafel die genauesten Werte etwa zwischen 85—125 mg Kupfer gibt, ist es zweckmäßig, für die endgültige Bestimmung eine dementsprechende Einwaage zu wählen.

Unter der Voraussetzung, daß in den Gemischen nur die 3 Komponenten Monoäthylenglykol, Diäthylenglykol und Diäthylenglykolmonoäthyläther vorliegen, läßt sich nach Ermittelung des Äthylenglykolgehaltes nach der Kupfermethode der Gehalt an den beiden anderen Komponenten indirekt aus der Dichte ermitteln.

Die Dichte $\frac{20°}{4°}$ der zu untersuchenden Probe sei zu s, der Gehalt an Monoäthylenglykol zu $B\%$ ermittelt worden; dann gelten, die Dichte des reinen Monoäthylenglykols $\frac{20°}{4°}$ mit 1,1132 eingesetzt, folgende Beziehungen:

$$100\ \text{g der Probe} = \frac{100}{s}\ \text{ml},$$

$$B\ \text{g Äthylenglykol} = \frac{B}{1{,}1132}\ \text{ml}.$$

$$(100 - B)\ \text{g Diäthylenglykol} + \text{Diäthylenglykolmonoäthyläther} = \frac{100}{s} - \frac{B}{1{,}1132}\ \text{ml}.$$

Die Dichte dieses Restgemisches errechnet sich also zu:

$$D = \frac{100 - B}{\frac{100}{s} - \frac{B}{1{,}1132}}$$

* Besonders bei kleinen Glykolgehalten kann das Kupfer statt jedometrisch auch durch Colorimetrie der Blaufärbung des Filtrates durch den Kupferkomplex bestimmt werden.

Aus der Abb. 2 kann für ein Gemisch der Dichte D die gewichtsprozentige Zusammensetzung an Diäthylenglykol $= C$ und Diäthylenglykolmonoäthyläther $= F$ entnommen und durch Multiplikation dieser Werte mit $(100 - B)$ der Gewichtsprozent-Anteil der beiden Verbindungen in der ursprünglichen Probe errechnet werden.

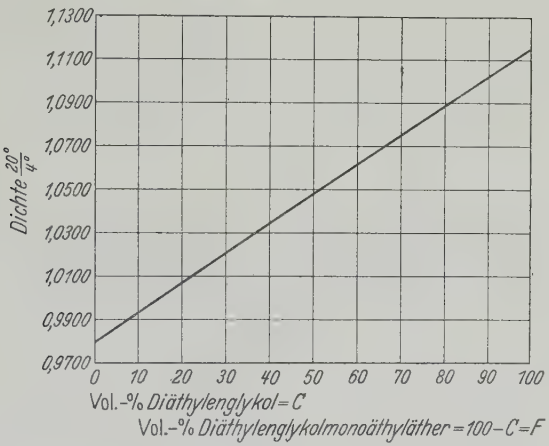


Abb. 2.

Auf diese Weise wurden eine Reihe bekannter Gemische analysiert und dabei folgende Ergebnisse erhalten:

Tabelle 1.

Versuch Nr.	% Monoäthylenglykol		% Diäthylenglykol		% Diäthylenglykolmonoäthyläther	
	Soll	Gefunden	Soll	Gefunden	Soll	Gefunden
1	48	47,8	14	14	38	39
2	99	99,5	–	—	–	—
3	32,5	31	41,5	43	26	26
4	39	40	18	13	43	47
5	32	32	23	22	45	46
6	20	20,5	20	16	60	64
7	8	9	84	84	8	8
8	2	2	20	21,5	78	76,5
9	22	23	18	14	60	63

Die Methode gibt also für die Bestimmung von Monoäthylenglykol in den verschiedensten Mischungsverhältnissen sehr gute, für die beiden anderen Komponenten, durch die indirekte Berechnung bedingt, genügend genaue Ergebnisse, wie sie für praktische Zwecke vollständig genügen dürften.

Sollte im Gemisch auch noch Wasser vorhanden sein, so ist dessen Menge z. B. durch Titration mit einer Jod-SO_2-Pyridin-Methanollösung nach K. Fischer[2] zu bestimmen und neben dem gefundenen Monoäthylenglykolgehalt in analoger Weise in Rechnung zu setzen.

Eine weitere Kontrolle ist dadurch möglich, daß Monoäthylenglykol und Diäthylenglykol von konz. Pottaschelösung (725 g zu 1000 ml) vollständig gelöst werden, während Diäthylenglykolmonoäthyläther ungelöst bleibt und dabei eine Volumenzunahme von 12% erleidet.

Diese Eigenschaften ermöglichen eine weitere einfache Bestimmungsmethode für Diäthylenglykolmonoäthyläther bzw. der Summe von Monoäthylenglykol und Diäthylenglykol (als Differenz) in derartigen Gemischen. Ich habe dabei so gearbeitet:

10 ml des zu untersuchenden Gemisches wurden genau gemessen in einer 50 ml-Bürette, mit 39 ml Pottaschelösung kräftig durchgeschüttelt und nach einer Stunde das Volumen der nicht gelösten Schicht abgelesen. Die Pottaschephase wurde dann abgelassen und erneut mit Pottaschelösung durchgeschüttelt. Diese Operationen wurden so oft wiederholt, bis die Volumenabnahme zwischen 2 Durchschüttelungen nicht mehr als 0,2 ml betrug, was in der Regel nach der 3.—5. Durchschüttelung der Fall war. Der Wert der vorhergehenden Ablesung wurde dann in Rechnung gesetzt. Ein Beispiel soll das Verfahren erläutern:

Angewandte Substanz: Nr. 3 der Tabelle 1, 10 ml = 10,798 g

$$\left(\text{aus der ohnehin ermittelten } D\ \frac{20°}{4°}\right).$$

Volumen	nach der	1.	Ausschüttelung	= 5,25	ml	Differenz
„	„	2.	„	= 3,78	„	= 1,47
„	„	3.	„	= 3,30	„	= 0,48
„	„	4.	„	= *2,95*	„	= 0,35
„	„	5.	„	= 2,87	„	= 0,18.

Der Berechnung sind also 2,95 ml zugrunde zu legen. Davon sind 12% als Korrektur für die Volumenzunahme des reinen Diäthylenglykolmonoäthyläthers abzuziehen, also 0,354 ml. Dies gibt 2,596 ml entsprechend $\frac{2{,}596}{0{,}9790} = 2{,}652$ g Diäthylenglykolmonoäthyläther in 10,798 g Einwaage oder *24.5*% Diäthylenglykolmonoäthyläther. Der *Sollwert* betrug 26%, *indirekt gefunden* wurden 26% (Tabelle 1, Nr. 3). In weiteren Beispielen wurden gefunden:

durch Ausschüttelung:	65%	Sollwert	?		indirekt gefunden 62%
„ „	76,5%	„	78%		indirekt gefunden 76,5% (Tab. 1, Nr. 8)
„ „	49%	„	45%		indirekt gefunden 46% (Tab. 1, Nr. 5)
„ „	9,8%	„	8%		indirekt gefunden 8% (Tab. 1, Nr. 7).

Im letzten Falle wurden nur 5 ml der zu untersuchenden Probe angewandt, 5 ml reiner Diäthylenglykolmonoäthyläther wurden zugesetzt und dieser wurde bei der Berechnung in Abzug gebracht, da Vorversuche ergeben hatten, daß dies bei Diäthylenglykoläthermengen unter 20% zweckmäßig ist.

Zusammenfassung.

Es wurden 2 neue Methoden ausgearbeitet, um in Gemischen von Monoäthylenglykol, Diäthylenglykol und Diäthylenglykolmonoäthyläther einerseits das Monoäthylenglykol, andererseits den Diäthylenglykolmonoäthyläther direkt zu bestimmen, während Diäthylenglykol indirekt ermittelt wird.

Die eine Methode beruht auf der den beiden anderen Verbindungen fehlenden Fähigkeit des Monoäthylenglykols mit Kupferhydroxyd in alkalischer Lösung lösliche Kupferalkalikomplexe zu bilden*, die andere auf der Unlöslichkeit des Diäthylenglykolmonoäthyläthers in konz. Pottaschelösungen.

Literatur.

[1] Wagenaar, M.: Pharm. Weekblad 48, 479 (1911); vgl. diese Z. 51, 153 (1912). — [2] Fischer, K.: Z. angew. Chem. 48, 394 (1935); vgl. diese Z. 105, 287 (1936).

Dipl.-Chem. Dr. phil. Bernhard Wurzschmitt,
Ludwigshafen a. Rhein, BASF, Untersuchungslaboratorium.

Aus dem Untersuchungslaboratorium der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. (Leiter: Dr. B. Wurzschmitt).

Über den qualitativen Nachweis und die quantitative Bestimmung dialkylierter aromatischer Basen**.

Von

Bernhard Wurzschmitt.

(Eingegangen am 24. Februar 1951.)

Im Gegensatz zu den primären und sekundären aromatischen Basen, für die einerseits in der Diazotierung mit nachfolgender Kuppelung (primäre Basen), sowie andererseits in der Acetylierung nach Verley Bölsing bzw. in der Bestimmung der Acetylierungswärme (primäre und sekundäre Basen) genügend qualitative und quantitative Bestimmungsmöglichkeiten auch im Gemisch untereinander bzw. im Gemisch mit tertiärer Base zur Verfügung stehen, ist ein sicherer qualitativer Nachweis und eine genaue Bestimmung der tertiären Base noch nicht in allen Fällen mit genügender Schnelligkeit zu erzielen.

* Diese Methode erfaßt nicht nur Monoäthylenglykol, sondern alle Poly-ol-verbindungen mit OH-Gruppen an unmittelbar benachbarten C-Atomen, also z. B. auch Glycerin, 1,2-Propylenglykol, 2,3-Butylenglykol, 1,2,4-Butantriol, nicht aber z. B. 1,3-Propandiol, 1,3- und 1,4-Butandiol, ist also geeignet, die Analyse von Gemischen solcher Glykole wesentlich zu erleichtern und andere Methoden [vgl. F. Salzer und G. Weber, Z. Lebensmittelunters. u. Forsch. 91, 174—179 (1951)] zu ergänzen.

** Herrn Prof. Dr. W. Geilmann zum 60. Geburtstag gewidmet.

In einigen als Zwischenprodukte wichtigen sekundären Basen, z. B. Monomethylanilin, Monoäthylanilin, Methyl-o-toluidin, Äthyl-o-toluidin, Benzyl-o-toluidin usw. wurde früher die Bestimmung der etwa vorhandenen tertiären Basen wie folgt vorgenommen: Überführung der primären und sekundären Basen durch Acetylierung mit einem Essigsäure-Essigsäureanhydrid-Gemisch in der Siedehitze in die nicht kuppelnden Acetylverbindungen und Kuppelung der unverändert gebliebenen tertiärenBasen mit diazotiertem m-Nitranilin in essigsaurer Lösung[1]. Diese Methode erwies sich aber bald als unbrauchbar. Als Grund für ihr Versagen wurde in der Hauptsache eine unter dem Einfluß des sauren Acetylierungsgemisches (Eisessig-Essigsäureanhydrid) erfolgende Umlagerung der dialkylierten in kernalkylierte, acetylierte sekundäre Amine, die dann der nachfolgenden Kuppelung entzogen werden, erkannt[2]. Außerdem wurde in Leverkusen gefunden, daß manche tertiären Basen, wie z. B. die Dialkyl-o-toluidine, an sich schon so träge kuppeln, daß die Kupplungsmethode auch ohne vorherige Acetylierung versagt.

Um die entstandene Lücke wenigstens für die genügend rasch kuppelnden tertiären Basen auszufüllen, hat Leverkusen[3] versucht, die Acetylierung der primären und sekundären Base unter solchen Bedingungen durchzuführen, daß keine Alkylwanderung in den Kern eintritt. Die gewünschte Acetylierungsmethode wurde in der Acetylierung mit Pyridin-Essigsäureanhydrid gefunden, die in Verbindung mit der nachfolgenden essigsauren Kuppelung mit diazotiertem m-Nitranilin bei den Zwischenprodukten:

Dimethyl- und Diäthylanilin und Dimethyl- und Diäthyl-o-toluidin zu brauchbaren Bestimmungsmethoden führte, während für die zu langsam kuppelnden tertiären Basen nur die Möglichkeit ihrer rechnerischen Ermittelung aus der Differenz: 100 — (primäre Base + sekundäre Base) verblieb.

Bei der Einwirkung des sauren Acetylierungsgemisches (Eisessig-Essigsäureanhydrid) auf die Dialkylbase (Umlagerung in kernalkylierte und acetylierte Monobasen) treten ziemlich starke Färbungen auf.

Diese Beobachtung ließ uns hoffen, daß man die Färbungen eventuell direkt als qualitative Erkennungsmerkmale für einen Gehalt der primären und sekundären Basen an dialkylierter Base, vielleicht auch als colorimetrische Bestimmungsmethode benutzen könnte, wenigstens in den Fällen, in denen, wie oben ausgeführt, keine anderen Methoden zur Verfügung stehen. Einige in dieser Hinsicht unternommene Versuche zeigten, daß dies tatsächlich bei einer Reihe dieser wichtigen Zwischenprodukte der Fall ist. Über diese Versuche, sowie über die im Anschluß daran ausgearbeiteten Methoden soll im nachfolgenden berichtet werden.

In der Literatur ist bereits verschiedentlich über die Einwirkung von Eisessig bzw. Essigsäureanhydrid und Säurechloriden auf dialkylierte

Basen berichtet worden, z. B.: . . . Bei mehrstündigem Erhitzen von Dimethylanilin mit Eisessig im Überschuß bildet sich etwas 4,4′-bis-Dimethylaminodiphenylmethan[4].

. . . Dimethylanilin läßt sich im Gemisch mit Essigsäureanhydrid bei gew. Temperatur im verschlossenen Gefäß unverändert aufbewahren. Leitet man dagegen einen Luftstrom durch das Gemisch, so läßt sich nach kurzer Zeit 4,4′-bis-Dimethylaminodiphenylmethan nachweisen[5].

Äqui-molekulare Mengen Dimethylanilin mit 4,4′-bis-Dimethylaminodiphenylmethan reagieren in Gegenwart von PCl_3, PCl_5, $POCl_3$, $CO \cdot Cl_2$, $AlCl_3$ usw. unter Bildung von Krystallviolett[5].

Hassenkamp[6] fand, daß bei Einwirkung von Arylsulfochloriden auf Dimethylanilin bei Wasserbadtemperatur ein intensiv blauvioletter Farbstoff von großer Farbkraft entsteht, dem er die Konstitution eines Methylvioletts zuschreibt und dessen Entstehung er auf die oxydative Wirkung des Arylsulfochlorids unter dessen Übergang in ein Arylsulfhydrat zurückführt nach der Gleichung:

$$3\,C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 + C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot Cl = (C_6H_4N \cdot [CH_3]_2)_2 \cdot C\begin{cases} C_6H_4 \\ | \\ N \cdot CH_3 \end{cases}$$
$$+ HCl + 2\,H_2O + C_6H_5SH\,.$$

Michler u. Meyer[7] stellten dann fest, daß bei dieser Reaktion 4-4′-bis-Dimethylaminodiphenylmethan und Benzolsulfosäuremethylanilid neben geringen Mengen eines blauen Farbstoffs entstehen.

Eine sehr interessante Arbeit über die Entalkylierung tertiärer Amine durch organische Säuren haben Julius v. Braun und Karl Weissbach[8] veröffentlicht. Sie arbeiteten bei ihren Versuchen mit Essigsäure, Palmitinsäure, Benzoesäure und Hydrozimtsäure bei etwa 200—210° und stellten fest, daß bei dieser Reaktion in der Regel nebeneinander entstehen:

1. 4,4′-bis-Dialkylaminodiphenylmethan,
2. der Alkylester der angewandten Säure und
3. die entsprechende acylierte Monobase.

Zur Erklärung des Reaktionsverlaufs nehmen v. Braun und Weissbach an, daß zunächst durch die Einwirkung der Essigsäure z. B. auf Dimethylanilin sich das Methylanilid der Essigsäure unter Abspaltung von Methanol bildet. Methanol reagiere dann nach zwei Richtungen: einerseits mit Essigsäure unter Bildung von Methylacetat, andererseits werde es durch Luft zu Formaldehyd oxydiert und kondensiere sich mit zwei Molekülen Dimethylanilin zu 4,4′-bis-Dimethylaminodiphenylmethan.

Diese Erklärung des Reaktionsverlaufes erscheint unwahrscheinlich, soweit sie die Oxydation des Methanols unter den vorliegenden Bedingungen zu Formaldehyd und die Entstehung des 4,4′-bis-Dimethylaminodiphenylmethans aus diesem betrifft.

Daß sie nicht richtig sein kann, beweisen einige Versuche, die ich angestellt habe. Sie führen zugleich auf die richtige Erklärung des Vorgangs und gaben damit die Möglichkeit, ihn analytisch zu verwerten:

I.

Je ein Gewichtsteil Dimethylanilin wird unter Durchleiten eines schwachen Luftstromes längere Zeit am Rückflußkühler gekocht unter Zugabe von zwei Gewichtsteilen:

1. *Methanol:* Auch nach 8stündigem Kochen war nicht die geringste Blau-, Rot- oder Violettfärbung zu bemerken.
2. *Acetylchlorid:* Sofort Violettfärbung.
3. *Eisessig:* Erst nach einigen Stunden schwache Blauviolettfärbung.
4. *Essigsäureanhydrid:* Nach kurzer Zeit intensive Blaufärbung.
5. *Methylacetat:* Nach einigen Stunden starke Blauviolettfärbung.

II.

0,5 ml Dimethylanilin werden mit 9 ml bzw. 9 g folgender Reagenzien versetzt und 5 Tropfen 30%iges Perhydrol zugegeben:

1. *Methanol* } bleiben auch nach 1 Std vollständig farblos.
2. *Aethanol* }
3. *Eisessig:* Bleibt auch nach 1 Std vollständig farblos.
4. *Eisessig + Essigsäureanhydrid:* Sofort starke Violettfärbung.
5. *Essigsäureanhydrid:* Sofort stürmische Reaktion, starke Violettfärbung.
6. *Phthalsäureanhydrid* (mit Methanol auf 10 ml aufgefüllt): Nach einigen Minuten Violettfärbung.
7. *Ameisensäure:* Nach einigen Minuten schwache Violettfärbung.
8. *Weinsäure* (mit Methanol zu 10 ml aufgefüllt): Bleibt auch nach 1 Std. vollständig farblos.
9. *Benzoylchlorid:* Sofort stürmische Reaktion, Grünfärbung.
10. *Methylacetat:* Nach 1 Std. eben wahrnehmbare Violettfärbung.
11. *o-Toluolsulfochlorid:* Sofort starke Reaktion und Violettfärbung.
12. *p-Toluolsulfochlorid:* Sofort starke Reaktion und Violettfärbung.
13. *Acetylchlorid:* Gibt bereits ohne Perhydrol durch den Luftsauerstoff Blauviolettfärbung.
14. *Monochloressigsäure:* Nach 1 Std schwache Rotviolettfärbung.

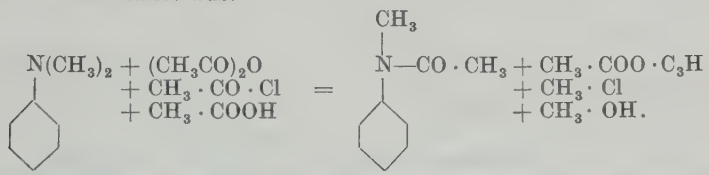
Da nach dem bisher in der Literatur Bekannten 4,4′-bis-Dialkylaminodiphenylmethan stets eines der Reaktionsprodukte bei der Einwirkung von Säuren, Säurechloriden und Säureanhydriden auf tertiäre Basen darstellt, ist es wohl sicher, daß die auftretenden Färbungen auf einer Oxydation des 4,4′-bis-Dialkylaminodiphenylmethans zu 4,4′-bis-Dialkylaminobenzhydrol bzw. einem Diphenylmethanfarbstoff oder auf einer weiteren Kondensation eines 4,4′-bis-Dialkylaminodiphenylmethanmoleküls mit einem weiteren Molekül Dialkylanilin unter gleichzeitiger Oxydation zu einem Triphenylmethanfarbstoff beruhen. Wir haben uns davon überzeugt, daß 4,4′-bis-Dimethylaminodiphenylmethan in Essigsäureanhydridlösung bei Zutritt des Luftsauerstoffs in kurzer Zeit blaue Färbung annimmt, die bei gleichzeitiger Anwesenheit von Dimethylanilin eine mehr grünblaue Nuance zeigt. Perhydrol oxydiert unter den gleichen Bedingungen zu roten bzw. rotvioletten Farbstoffen. Dieselben

Farberscheinungen, aber wesentlich abgeschwächt ergeben sich in Eisessiglösung, was verständlich erscheint, da wohl Essigsäureanhydrid, nicht aber Eisessig als wasserbindendes Mittel für das bei der Oxydation entstehende Reaktionswasser wirken kann. 4,4′-bis-Dimethylaminobenzhydrol löst sich sowohl in Eisessig wie in Essigsäureanhydrid mit intensivblauer Farbe, die sich beim Stehen an der Luft weiter vertieft.

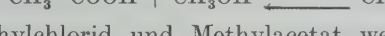
Über die Einwirkung von Estern war bisher nur ein D.R.P.[9] bekannt, das die Bildung des Trimethylphenylammoniumsalzes der p-Toluolsulfosäure beim Erhitzen von Dimethylanilin mit p-Toluolsulfosäuremethylester beschreibt. Diese Esterreaktion muß aber nach unseren Versuchen als allgemein möglich und sogar als eine Zwischenstufe bei der Einwirkung der Säureanhydride und Säuren betrachtet werden.

Aus dem bisher Gesagten ergibt sich mit größter Wahrscheinlichkeit, daß die Einwirkung von Säurechloriden, Säureanhydriden und Säuren auf tertiäre aromatische Basen, z. B. Dimethylanilin, in folgender Weise geschieht:

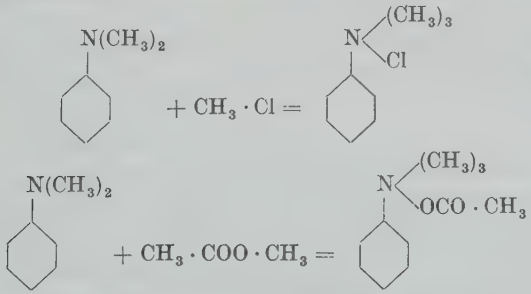
1. Eine der beiden am tertiären Stickstoffatom sitzenden Methylgruppen wird durch das angewandte Säureradikal unter Bildung der *acylierten Monomethylbase* ersetzt und tritt als *Methylchlorid*, *Methylacetat* bzw. *Methanol* aus.



2. Methanol wird von der überschüssigen Säure zu Methylacetat verestert, wobei Wasser entsteht.

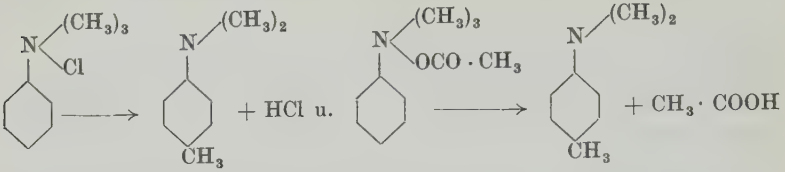


3. Methylchlorid und Methylacetat werden an das Stickstoffatom eines zweiten Dimethylanilinmoleküls angelagert, wobei ersteres 5wertig und *Trimethylphenylammoniumchlorid bzw. -acetat* gebildet wird.

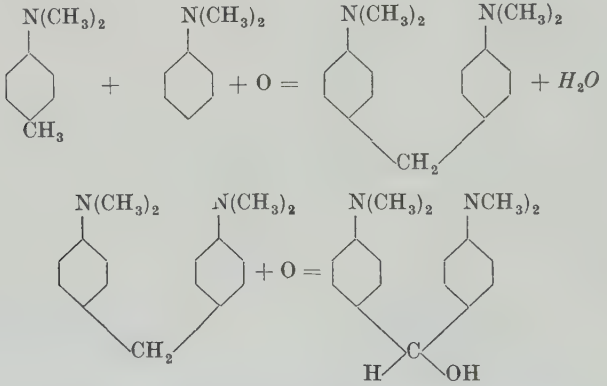


4. Diese quaternären Ammoniumverbindungen liefern unter Wanderung einer Methylgruppe in den Kern — in der Hauptsache wohl in

p-Stellung, da nur dort ein besonders lockeres und reaktionsfähiges Wasserstoffatom sitzt — und gleichzeitiger *Salzsäure- bzw. Essigsäureabspaltung Dimethyl-p-toluidin.*



5. Dimethyl-p-toluidin wird nun auf oxydativem Weg mit einem dritten Molekül Dimethylanilin zu *4,4'-bis-Dimethylaminodiphenylmethan* verknüpft.



Diese überraschend leichte Bildung höhermolekularer Farbstoffe durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Luft auf Dimethylanilin erinnert an die von Bergmann[10] beschriebenen außerordentlich leicht erfolgenden katalytischen Racemisationen von Aminosäuren und Peptiden durch katalytische Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Für die analytische Verwendung besonders geeignet erschien die Reaktion mit den Arylsulfochloriden. Ich wählte für meine Versuche der leichten Dosierbarkeit halber das o-Toluolsulfochlorid, nachdem ich festgestellt hatte, daß p-Toluolsulfochlorid bzw. Benzolsulfochlorid sich in ihrer Wirkung von diesem nicht wesentlich unterschieden. Besonders wichtig war die *Erkenntnis*, daß durch die Verwendung *zweier Reagenzien* — von denen *eines* in erster Linie *umlagernd* und das *andere besonders oxydierend* wirkt, z. B. Essigsäureanhydrid *und* Toluolsulfochlorid oder Essigsäureanhydrid *und* Perhydrol oder Blei(IV)-oxyd — die Schärfe und Empfindlichkeit der Reaktion außerordentlich vergrößert werden kann.

Nachstehende Tabelle enthält einige der zunächst angestellten Versuche:

Base	0,5 g Base + 0,5 g o-Toluolsulfochlorid gemischt, über freier Flamme bis zum beginnenden Sieden erhitzt	0,5 g Base mit 0,5 g o-Toluolsulfochlorid versetzt, dann 9 ml Essigsäureanhydrid zugegeben und 5 min im Paraffinbad bei 145° gehalten
Monomethylanilin	mäß. Reakt. HCl-Abspaltung int. blauviolett	farblos
Dimethylanilin	heft. „ HCl-Abspaltung int. blau	intensiv blau
Monomethyl-o-toluidin .	„ „ HCl-Abspaltung rotviolett	schwach violett
Dimethyl-o-toluidin . . .	„ „ HCl-Abspaltung int. blau	int. rotviolett
Monomethyl-m-toluidin .	mäß. „ HCl-Abspaltung rot	farblos
Dimethyl-m-toluidin . .	heft. „ HCl-Abspaltung braunrot	int. blau
Monomethyl-p-toluidin . .	mäß. „ HCl-Abspaltung braunrot	braunrot
Dimethyl-p-toluidin . . .	heft. „ HCl-Abspaltung braunrot	„
Monoäthylanilin.	mäß. „ HCl-Abspaltung gelbbraun	gelbbraun
Diäthylanilin	heft. „ HCl-Abspaltung braunrot	braunrot
Monoäthyl-o-toluidin . .	„ „ HCl-Abspaltung braunrot	braunrot
Diäthyl-o-toluidin	„ „ HCl-Abspaltung braunrot	„
Diäthyl-m-toluidin . . .	„ „ HCl-Abspaltung braun	„
Monobenzylanilin	„ „ HCl-Abspaltung blaurot	fast farblos
Dibenzylanilin	„ „ HCl-Abspaltung int. grün	blaugrün
Monoäthyl-α-naphthylamin	„ „ HCl-Abspaltung braun	braunrot
Diäthyl-α-naphthylamin .	„ „ HCl-Abspaltung braun	braun
Dimethyl-α-naphthylamin	„ „ HCl-Abspaltung grün	rot
Anilin	schwach rosa	farblos
Toluidine	„ „	„

Sämtliche Basen geben, nur mit Essigsäureanhydrid unter den Bedingungen der Spalte 3 erhitzt, keinerlei Verfärbung.

Die Reaktion von Dimethylanilin mit Toluolsulfochlorid ist so scharf, daß es mit ihrer Hilfe noch gelingt, 0,1 mg Dimethylanilin sicher nachzuweisen:

1 ml einer 0,1‰igen Lösung von Dimethylanilin in trockenem Äther wird in einem englumigen Reagensglas mit 0,25 ml einer frisch bereiteten Lösung von

o-Toluolsulfochlorid in trockenem Äther und 1 Tropfen Essigsäureanhydrid versetzt und in ein siedendes Wasserbad gestellt. Nach einigen Augenblicken ist der Äther verdunstet und der Boden des Reagensglases färbt sich deutlich blauviolett. Ohne Zugabe von Essigsäureanhydrid verringert sich die Empfindlichkeit der Reaktion ganz erheblich: o-Toluolsulfochlorid wirkt in erster Linie oxydierend, Essigsäureanhydrid nur umlagernd.

Beim Aufbewahren ätherischer Lösungen von o-Toluolsulfochlorid fiel auf, daß dieses, sowie auch sein p-Isomeres in der Weise auf Äther oder dessen Begleitstoffe einwirken, daß dieser Jodwasserstoff zu Jod oxydiert:

1. Je 250 ml über Natrium getrockneter Äther wurde ohne und mit Zusatz von 5 g Toluolsulfochlorid in einer gewöhnlichen Glasflasche am Tageslicht 10 Std stehen gelassen:

100 ml des Äthers ohne Zusatz machten aus angesäuerter KJ-Lösung 0,008 g J frei;

100 ml des Äthers mit Zusatz machten aus angesäuerter KJ-Lösung 0,054 g J frei.

2. Je 250 ml über Natrium getrockneter Äther wurden ohne und mit Zusatz von 2,5 g Toluolsulfochlorid in einer braunen Flasche 2 Std stehen gelassen:

100 ml des Äthers ohne Zusatz machten aus angesäuerter KJ-Lösung 0,0011 g J frei;

100 ml des Äthers mit Zusatz machten aus angesäuerter KJ-Lösung 0,0054 g J frei.

Das zu den Versuchen verwendete Toluolsulfochlorid selbst machte aus angesäuerter Jodkaliumlösung kein Jod frei.

Zur Ausführung einer Bestimmung stellt man sich folgende Lösungen her:

Lösung a, a′, a″ usw.: je 10 g der zu untersuchenden Base mit trockenem Äther zu 100 ml gelöst;

Lösung b: 0,25 g der reinen Dibase mit trockenem Äther zu 250 ml gelöst;

Lösung c: 10 g der reinen Monobase (frei von Dibase) mit trockenem Äther zu 100 ml gelöst.

An Reagenzien hält man vorrätig:

Perhydrol Merck (30%ig)
o-Toluolsulfochlorid mehrmals bei 11 mm Druck destilliert } in Tropffläschchen

Blei(IV)-oxyd pro analysi, einheitliche Siebfraktion.

In gleichlumige Reagensgläser aus derselben Glassorte von etwa 160 mm Länge und 40 ml Inhalt pipettiert man mittels geprüfter Pipetten je 5 ml der Lösungen a, a′, a″ usw. (Probenlösungen) und bezeichnet sie mit Probe a, a′, a″ usw. In elf weitere Reagensgläser pipettiert man der Reihe nach 0; 0,5; 1,0; 1,5 usw. bis 5 ml der Lösung b und je 5 ml der Lösung c und bezeichnet sie der Reihe nach mit Typ 0%, 0,1%, 0,2%, 0,3% usw. bis 1,0% (Typlösungen).

Die Reagensgläser werden dann in ein weiteres Becherglas gestellt, in dem sich fast bis zum Sieden erhitztes Wasser befindet, und evtl. etwas

geschüttelt, wodurch nach einigen Minuten der Äther abgedunstet ist. Je nach der Natur der zu untersuchenden Base wählt man dann eine der 6 folgenden Ausführungsformen der Methode. Sie besitzen alle den Vorteil, daß sie keine längere Zeit als höchstens 20 min zur Ausführung der Analyse benötigen.

Ausführungsform 1.

Die Proben- und Typgläser werden rasch hintereinander mit je 10 ml Essigsäureanhydrid versetzt, durchgeschüttelt und 3 min stehen gelassen. Dann fügt man rasch hintereinander je 6 Tropfen Perhydrol zu und schüttelt wieder kurz durch. Nach etwa 3—5 min hat die Typskala ihre größte Intensität erreicht. Man bestimmt nun sofort, mit welcher Typlösung die einzelnen Probenlösungen farbintensitätsgleich sind, wobei man noch zwischen 2 Werten interpolieren kann.

Anmerkung: Ist eine der Probenlösungen intensiver gefärbt als der mit 1,0% bezeichnete Typ, so enthält die untersuchte Probe mehr als 1% Dibase. Man muß dann den Versuch einschließlich einer neuen Typskala nochmals ansetzen, verwendet dann aber je nach dem Gehalt an Dibase 0,5—5 ml der Lösungen a, a' usw. Die gefundenen Werte sind dann entsprechend mit $\frac{5}{\text{angew. Menge}}$ zu multiplizieren. Auf diese Weise ist es möglich, bis zu einem Gehalt von 10% Dibase diese mit einer Fehlergrenze von etwa 5% der vorhandenen Menge zu bestimmen. Da die Typskala nur einige Minuten haltbar ist, müssen Proben und Typlösungen immer zusammen angesetzt werden.

Die Ausführung ist anwendbar bei:

Monoäthyl-Diäthylanilin:	Skala:	farblos-rot
Monomethyl-Dimethylanilin:	„	blaßgelb-rot
Monomethyl-Dimethyl-m-toluidin:	„	„ „
**Monomethyl-Dimethyl-p-toluidin:*	„	„ „

Ausführungsform 2.

Wie 1. Nach Zugabe des Essigsäureanhydrids werden die Reagensgläser in eine mit Löchern versehene Preß-Korkplatte eingehängt und im Paraffinbad, dessen Füllung nur bis zur Füllhöhe der Reagensgläser reicht, 5 min auf 140° gehalten (Thermometer ebenfalls in die Preßkorkplatte eingehängt). Man taucht die Gläser nach dem Herausnehmen kurz in ein mit Toluol, und hierauf in ein mit Methanol beschicktes Becherglas, trocknet ab, läßt auf Zimmertemperatur abkühlen und setzt Perhydrol wie oben zu.

Anmerkung: Wie bei 1.

Anwendbar bei:

Monoäthyl-Diäthylanilin:	Skala:	farblos-orangebraun
**Monomethyl-Dimethylanilin:*	„	„ -rot
Monomethyl-Dimethyl-o-toluidin:	„	gelb-rot
Monomethyl-Dimethyl-m-toluidin:	„	„ -rot.

Ausführungsform 3.

Nach dem Abdunsten des Äthers gibt man rasch hintereinander in jedes Reagensglas 15 Tropfen Toluolsulfochlorid, läßt dieses 30 sec einwirken und gibt hierauf je 10 ml Essigsäureanhydrid zu, schüttelt um und erhitzt 5 min, wie unter 2. beschrieben, auf 140°.

Anmerkung: wie bei 1. Typskala jedoch länger haltbar.

Anwendbar bei:

Monoäthyl-Diäthylanilin:	Skala: blaßrosa-rotviolett
**Monomethyl-Dimethylanilin:*	„ farblos-blau
**Monomethyl-Dimethyl-m-toluidin:*	„ „ „ .

Ausführungsform 4.

Man erhitzt 8 min mit Essigsäureanhydrid auf 140°, gibt dann erst je 15 Tropfen Toluolsulfochlorid zu und erhitzt nochmals 4 min auf 140°.

Anmerkung: wie bei 3.

Anwendbar bei:

**Monomethyl-Dimethyl-o-toluidin:* Skala: blaßgrün-violett.

Ausführungsform 5.

Wie 1., statt Perhydrol gibt man aber etwa 0,2 g Bleidioxyd in jedes Reagensglas, verschließt mit einem sauberen Kork, schüttelt 30 mal kräftig durch, läßt eine Minute stehen, schüttelt nochmals 30 mal kräftig durch und filtriert durch ein kleines Trichterchen mit Faltenfilter in ein zweites entsprechend bezeichnetes Reagensglas und füllt evtl. mit Essigsäureanhydrid, das man gleichzeitig zum Nachspülen des Filters benutzt, auf eine Höhe auf, die ein gutes Vergleichen der Farbintensitäten gestattet.

Anmerkung: wie bei 3.

Anwendbar bei:

Monoäthyl-Diäthylanilin:	Skala: fast farblos-olivgrün
**Monomethyl-Dimethylanilin:*	„ „ „ -rot
**Monomethyl-Dimethyl-p-toluidin:*	„ gelb-rot.

Ausführungsform 6.

Man erhitzt 5 min mit Essigsäureanhydrid auf 140°, behandelt mit Toluol/Methanol usw., kühlt auf Zimmertemperatur ab und verfährt wie bei 5.

Anmerkung: wie bei 3.

Anwendbar bei:

**Monoäthyl-Diäthylanilin:*	Skala: farblos-olivgrün
**Monomethyl-Dimethylanilin:*	„ „ -rot
**Monoäthyl-Diäthyl-o-toluidin:*	„ gelbgrün-grünblau.

Für die mit * versehenen Produkte ist die betreffende Ausführungsform besonders geeignet.

Für die alkylierten Naphthylamine, soweit sie zur Untersuchung zur Verfügung standen, sind die Methoden nicht geeignet, vermutlich wegen zu geringer Beweglichkeit des p-ständigen Wasserstoffatoms. Ebenso versagen die Methoden für die benzylierten Aniline. Für diese gibt aber der Erstarrungspunkt schon ein genügendes Kriterium für einen Gehalt an Dibase. Dagegen ist wahrscheinlich, daß die Methoden evtl. mit geringer Abänderung auch für die Produkte Monoäthyl/Diäthyl-m- bzw. -p-toluidin brauchbar sein werden.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Reihe von colorimetrischen Bestimmungsmethoden dialkylierter Amine in sekundären Aminen ausgearbeitet, die auf der Oxydation der durch Kernwanderung von Alkylgruppen aus den dialkylierten Basen entstehenden Zwischenprodukte zu Diphenyl- bzw. Triphenylmethanfarbstoffen beruhen.

2. Es wird auf die starke oxydierende Wirkung der Arylsulfochloride z. B. auf Diäthyläther bzw. dessen Begleitstoffe hingewiesen.

Literatur.

[1] I.G.Methoden der Analytischen Laboratorien der früheren I.G.Farbenindustrie A.G. — [2] Analytische Laboratorien der Werke Ludwigshafen und Höchst der früheren I.G.Farbenindustrie A.G. — [3] Analytisches Laboratorium des Werkes Leverkusen der früheren I.G.Farbenindustrie A.G. — [4] Beilstein: Handb. d. org. Chemie, 4. Aufl., Bd. XII, S. 148. — [5] Beilstein: Handb. d. organ. Chemie, 4. Aufl., Bd. XII, S. 151. — [6] Hassenkamp, H.: Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 1275 (1879). — [7] Michler u. Meyer: Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 1789 (1879). — [8] Braun, J. v., u. K. Weissbach: Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 489 (1930). — [9] D.R.P. 112177 frühere I.G.Farbenindustrie A.G., Werk Höchst/Main. — [10] M. Bergmann: Biochem. Ztschr. **203**, 280 (1928).

Dipl.-Chem. Dr. phil. Bernhard Wurzschmitt,
Ludwigshafen a. Rhein, BASF, Untersuchungslaboratorium.

Über den Mischschmelzpunkt von Mischungen*.

Von
Ludwig Kofler.

(Eingegangen am 29. Januar 1951.)

Zur Identifizierung von Mischungen kann in ähnlicher Weise wie zur Prüfung zweier reiner Stoffe der Mischschmelzpunkt der in Frage kommenden Mischungen herangezogen werden.

Mischungen zeigen bekanntlich, insofern nicht gerade das eutektische Mischungsverhältnis vorliegt, ein Schmelzintervall: den Beginn des

* Herrn Prof. Dr. W. Geilmann zum 60. Geburtstag gewidmet.

Schmelzens bei der eutektischen Temperatur und das Ende des Schmelzens beim Punkt der primären Krystallisation.

Zur Prüfung der *Identität einer Mischung* mit einer anderen genügt in der Regel der Vergleich der *Endschmelzpunkte* der 2 Mischungen und einer Mischung der beiden. Diese Bestimmungen kann man im Capillarröhrchen oder auf dem Heizmikroskop, am schnellsten jedoch auf der *Heizbank*[1] durchführen. Dieser vor kurzem beschriebene Apparat besteht im wesentlichen aus einem langen, schmalen, einseitig elektrisch geheizten Metallkörper, auf dessen Oberfläche die Temperatur von $\sim 265°$ bis $\sim 50°$ annähernd linear abfällt. Die Temperatur wird an einer eichfähigen Skala mittels eines Läufers abgelesen.

Zur Erzielung einer möglichst *homogenen* Mischung und einer gleichmäßigen Korngröße wird vorher womöglich durchgeschmolzen. Man legt ein Stückchen Aluminiumblech von ungefähr $0{,}5 \times 12 \times 17$ mm auf die Heizbank bei einer Temperatur von etwa 20° über dem zu erwartenden Klarschmelzpunkt auf. Auf das Aluminiumblättchen bringt man eine Lanzettnadel voll von der Mischung. Das Schmelzen ist nach wenigen Sekunden beendet, worauf man das Aluminiumblech unverzüglich auf eine kalte Unterlage überträgt. Die erstarrte Masse wird auf einen Objektträger abgekratzt und hier durch Verreiben mit einem zweiten Objektträger oder mit einem kleinen Metallspatel gepulvert.

Das Pulver wird so auf die Heizbank aufgetragen, daß ein schmaler Längsstreifen entsteht, aus dem sich beim Schmelzen Tropfen von etwa Stecknadelkopfgröße bilden. Die *Klarschmelzgrenze* wird an der Grenze zwischen den vollständig klaren und den eben noch trüben Tropfen abgelesen[2].

Ein vorausgehendes Durchschmelzen ist auch bei der Capillarröhrchenmethode deshalb üblich, weil auf diese Weise am einfachsten und sichersten eine homogene Mischung und feine Korngröße erreicht wird. Bei zersetzlichen und bei manchen polymorphen Substanzen muß bisweilen auf das vorausgehende Schmelzen verzichtet werden. In diesen Fällen wird die Mischung in einer kleinen Reibschale innig verrieben und womöglich durchgesiebt. Das bei manchen Substanzen beim Verreiben auftretende lästige Verstäuben als Folge der entstehenden Reibungselektrizität kann durch Zusatz einiger Tropfen Äther oder eines anderen leicht flüchtigen Lösungsmittels vermieden werden.

Wenn z. B. geprüft werden soll, ob ein Gemisch aus 2 oder 3 organischen Arzneimitteln dem ärztlichen Rezept oder der Angabe auf der Packung entspricht, stellt man laut Vorschrift eine Kontrollmischung her und vergleicht in der oben angegebenen Weise die Klarschmelzgrenze der zu untersuchenden Mischung mit der Kontrollmischung. Bei Übereinstimmung wird eine Mischung der beiden Mischungen hergestellt. Stimmt auch diese Mischung mit der Kontrollmischung überein, so ist die

vorschriftsmäßige Zusammensetzung der zu untersuchenden Medikamente erwiesen. In analoger Weise können auch andere Gemische organischer oder niedrig schmelzender anorganischer Gemische geprüft werden, z. B. Sprengstoffe, Konservierungsmittel oder Anlaß-Salze.

Bei Mischungen, bei denen nur die *Art, nicht aber die Menge* der Komponenten bekannt ist, kann der Mischschmelzpunkt zur Feststellung dienen, ob *alle angegebenen und keine anderen Bestandteile* vorhanden sind. Diese Frage ist beispielsweise dann von Bedeutung, wenn man ein Substanzgemisch auf irgendeinem Wege analysiert hat und sich nun durch den Mischschmelzpunkt vergewissern will, ob einerseits alle gefundenen und andererseits keine weiteren Bestandteile vorhanden sind. Zu diesem Zweck stellt man eine Kontrollmischung aus ungefähr gleichen Teilen der fraglichen Substanzen her und vergleicht die eutektische Temperatur der Probe, der Kontrollmischung und einer Mischung der beiden.

Diese Bestimmung wird am zuverlässigsten auf dem *Heizmikroskop* durchgeführt, weil sich hier die eutektische Temperatur auch bei Mischungen bestimmen läßt, deren Zusammensetzung weit vom Eutektikum entfernt ist[3, 4]. Bei einem Zweistoffsystem, dessen Eutektikum ungefähr bei 50% liegt, beginnt unter dem Mikroskop in der Regel selbst bei einem Gehalt von nur 1% der einen Komponente das Schmelzen bei der eutektischen Temperatur. Auf der Heizbank sieht man in einem solchen Fall, daß die Substanz nicht scharf schmilzt, sondern ein Schmelzintervall aufweist. Die Temperatur, bei der man den Schmelzbeginn beobachtet, liegt jedoch höher als die eutektische Temperatur. Das Capillarröhrchen läßt bei nur 1% Beimengung in der Regel nicht einmal einen früheren Schmelzbeginn erkennen, so daß man den Eindruck einer reinen Substanz gewinnt. Wenn sich das Mischungsverhältnis dem des Eutektikums nähert, kann auf der Heizbank und bei weiterer Näherung auch im Capillarröhrchen der Schmelzbeginn bei der eutektischen Temperatur erkannt werden.

Beispielsweise erhielt SCHUDEL[5] bei dem System Zimtsäure: Benzoesäure (Eutektikum bei 83° und 53% Benzoesäure) im Capillarröhrchen nur zwischen ~ 30% und 71% Benzoesäure ungefähr gleiche „Auftaupunkte"; bei Mischungen mit einem höheren oder niedrigeren Benzoesäuregehalt beobachtete die Autorin höhere Werte, z. B. fand sie bei Benzoesäuregehalten von 22,5% bzw. 91,5% Auftaupunkte von 87° und 95,5°, also nicht mehr die eutektische Temperatur. Auf der Heizbank dagegen kann man im ganzen Bereich von 10—90% gleichmäßig die eutektische Temperatur von 83° ablesen.

Wenn man also durch den Mischschmelzpunkt prüfen will, ob ein zu untersuchendes Gemisch, dessen mengenmäßige Zusammensetzung nicht bekannt ist, aus den Komponenten A und B und nur aus diesen besteht, stellt man eine Kontrollmischung mit ungefähr gleichen Teilen A und B her und mischt diese Kontrollmischung mit ungefähr der

gleichen Menge der zu untersuchenden Mischung. Stimmen die Bestandteile der Mischungen überein, so lassen sie auf dem Heizmikroskop dieselbe eutektische Temperatur erkennen, auf der Heizbank und im Capillarröhrchen aber nur dann, wenn das Mischungsverhältnis der Probe nicht allzu weit von dem des Eutektikums entfernt ist. Anderenfalls liegt die Temperatur des erkennbaren Schmelzbeginns bei der zu untersuchenden Mischung höher als bei der Kontrollmischung und das Gemisch der beiden Mischungen beginnt früher zu schmelzen als die Probe. Daraus könnte der falsche Schluß gezogen werden, daß die Probe andere Bestandteile enthält als die Kontrollmischung. Daher ist hier, wie schon erwähnt, die mikroskopische Arbeitsweise zuverlässiger.

Irrtümer können unter Umständen auch bei Vorhandensein einer dritten Substanz zustandekommen, die *keine merkliche Schmelzpunktdepression* verursacht. Dabei kann es sich um eine Substanz handeln, die in den beiden anderen unlöslich oder schwer löslich ist, meistens aber um Substanzen, deren Schmelzpunkt sehr viel höher liegt als der der beiden anderen Komponenten. Es ist also folgender Fall denkbar: Eine Mischung besteht aus den Komponenten A, B und C. Bei der Analyse wurde nur A und B gefunden, C übersehen. Wenn man nun eine Kontrollmischung nur aus A und B herstellt, so erhält man damit die gleiche eutektische Temperatur wie bei der Probe und auch der Mischschmelzpunkt der beiden Mischungen zeigt keine merkliche Depression. Irrtümer können in solchen Fällen oft dadurch vermieden werden, daß man nicht nur auf den Beginn, sondern auch auf das Ende des Schmelzens achtet. Dabei wird sich das Vorhandensein einer dritten hochschmelzenden Substanz entweder dadurch verraten, daß das Ende des Schmelzens höher liegt als die Schmelzpunkte der beiden anderen Komponenten, oder (bei geringerem Zusatz) an dem Unterschied der Restkrystalle der zu vergleichenden Mischungen. Bei Anwesenheit hochschmelzender Stoffe bleibt in der Regel nach dem Schmelzen der anderen Komponenten ein sehr feiner, grießartiger Rückstand, der sich wesentlich von den Krystallen der anderen Komponenten unterscheidet. In diesen und ähnlichen Fällen bietet das Heizmikroskop den großen Vorteil, daß neben dem Vergleich der Schmelztemperaturen auch ein morphologischer Vergleich der zu identifizierenden Mischungen möglich ist.

Bei der Klarschmelzgrenze und mehr noch bei der eutektischen Temperatur können unter Umständen *polymorphe Modifikationen* Unterschiede vortäuschen. Systeme, in deren Schmelzdiagrammen eine oder beide Substanzen in einer oder mehreren Modifikationen auftreten, sind bei organischen Substanzen keine Seltenheit. In der Mehrzahl dieser Fälle sind aber die instabilen Modifikationen so wenig haltbar, daß sie sich schon vor Erreichen ihrer eutektischen Temperatur oder wenigstens vor Erreichen ihrer Klarschmelze in die stabile Modifikation umwandeln.

In einzelnen Fällen sind aber die instabilen Modifikationen haltbar, insbesondere im Gemisch mit anderen Stoffen, so daß man je nach der Vorbehandlung der Mischung verschiedene Werte erhält. Ein praktisches Beispiel dieser Art sind einige Systeme der 1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexachlorcyclohexan-Isomeren, insbesondere das System des γ- und δ-Isomeren[6]. Die Umwandlung der instabilen in die stabile Modifikation erfolgt so langsam, daß bei Mischungen im Konzentrationsintervall um den eutektischen Punkt auch im Capillarröhrchen die eutektische Temperatur der instabilen Modifikationen zur Beobachtung gelangt. Das Ende des Schmelzens ist dann davon abhängig, ob sich nach dem eutektischen Schmelzen noch Umwandlungen eingestellt haben oder nicht. Bei Kenntnis der Sachlage lassen sich diese Komplikationen vermeiden, wenn man die Mischungen durch bloßes Verreiben und Sieben herstellt und auf das vorausgehende Durchschmelzen verzichtet.

Dem Österreichischen Bundesministerium für Handel und Wiederaufbau danke ich für die Unterstützung unserer Arbeiten.

Literatur.

[1] Kofler, L., u. W.: Mikrochem. **34**, 374 (1949); vgl. diese Z. **130**, 420 (1949). — [2] Kofler, L., u. H. Winkler: Monatsh. Chem. **81**, 746 (1950). — Arch. Pharmaz. **283**, 176 (1950). — [3] Kofler, L. u. A.: Angew. Chem. **53**, 434 (1940). — [4] Kofler, L. u. A.: Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Innsbruck: Universitätsverlag Wagner 1948. — [5] Schudel, H.: Beiträge zur Bestimmung des Schmelzpunktes. Diss. Zürich: ETH. 1948. — [6] Kofler, A.: Chem. Ber. im Druck.

Prof. Dr. L. Kofler, Innsbruck (Österreich), Müllerstraße 14.

Über die instabilen, homogenen Schmelzpunkte inhomogen schmelzender Verbindungen*.

Von

Adelheid Kofler.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 29. Januar 1951.)

Eine Reihe von anorganischen und organischen Verbindungen läßt sich unter Umständen über die als ihre „inhomogenen Schmelzpunkte" bezeichneten Temperaturen „überhitzen". Es handelt sich dabei um Verbindungen, deren Schmelzkurven in dem jeweiligen System schematisch den in Abb. 1 gezeichneten Verlauf[1, 2] besitzen, d. h. deren

* Herrn Prof. Dr. W. Geilmann zum 60. Geburtstag gewidmet.

Maximum (M_1, M_2) von der Schmelzkurve der anschließenden, höher schmelzenden Phase verdeckt ist[1]. Zu diesem Typus gehört eine Reihe von organischen Molekülverbindungen, die dann gebildet werden, wenn die Schmelzpunktsdifferenz der Komponenten sehr groß ist. Aus dem gleichen Grund zeigen die meisten Salzhydrate ähnliches Verhalten.

Werden die den Konzentrationen m_1, m_2 im Diagramm der Abb. 1 entsprechenden Verbindungen erhitzt, so beginnt normalerweise bei den durch u_1, u_2 gekennzeichneten Temperaturen (Übergangspunkten) bzw. den durch $u_1 P_1$ und $u_2 P_2$ gehenden Peritektalen das inhomogene und partielle Schmelzen, wobei ein Zerfall in eine Flüssigkeit und in eine höher schmelzende Krystallart vor sich geht[1]. Dieser Zerfall kann aber nur dann eintreten, wenn rechtzeitig Keime der anschließenden, höher schmelzenden Phase vorhanden sind. Bleibt die Keimbildung aus, so läßt sich das Krystallgitter der Verbindung bei weiterem Erwärmen noch im instabilen Zustand halten, und zwar entweder so lange, bis eine nachträgliche Keimbildung eintritt — was in dem Temperaturintervall $P_1 M_1$, $P_2 M_2$ jederzeit möglich ist — oder bis die Temperatur des verdeckten Maximums erreicht ist. Die Verbindungen schmelzen dann bei den durch die Punkte M_1, M_2 gekennzeichneten Temperaturen homogen, d. h. sie bilden jetzt eine klare Schmelze.

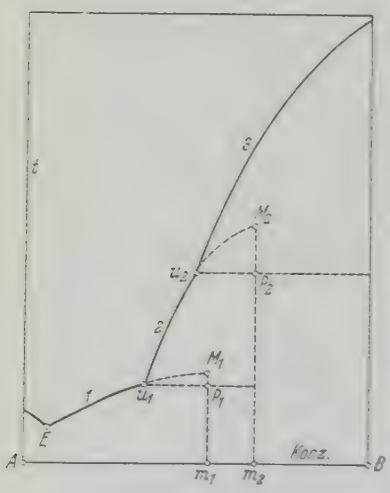


Abb. 1. Schmelzdiagramm inhomogen schmelzender Verbindungen.

Der Abstand des Maximums M_1 (M_2) von der Peritektalen $u_1 P_1$ ($u_2 P_2$) gibt gewissermaßen ein Maß für die mögliche Überhitzung an. Ist der Abstand klein, so ist ein Ausbleiben der Keimbildung und damit das Überschreiten des Übergangspunktes wahrscheinlicher als der rechtzeitige Eintritt des inhomogenen Schmelzens. Damit ist aber andererseits ein verhältnismäßig scharfes Schmelzen der Verbindung gewährleistet. Die dabei entstehende Schmelze stellt in bezug auf die das jeweilige Maximum überlagernde Phase eine übersättigte Lösung dar. Daher stellt sich nicht selten nachträglich Keimbildung und Krystallisation dieser Phase ein, wie z. B. bei der äquimolekularen Molekülverbindung Pyramidon · Veronal beobachtet werden kann. Im mikroskopischen Präparat schmelzen die Krystallstengel dieser Verbindung häufig homogen bei 118°; in den größeren Schmelztropfen entstehen erst nachträglich Veronalkrystalle, die bei weiterem Erwärmen bei 140° d. i. bei dem

durch die Fortsetzung der Vertikalen P_2M_2 getroffenen Punkt der überlagernden Kurve schmelzen. Zur Beurteilung des Grades der Übersättigung einer derartigen Schmelze ist auch die Differenz zwischen der Konzentration des Punktes u und der des Punktes M in Betracht zu ziehen. Je näher der Punkt M dem Punkte u liegt, desto geringer ist der Übersättigungsgrad der im instabilen Maximum entstandenen Schmelze.

Die Feststellung eines homogenen, instabilen Schmelzpunktes gelingt in manchen Fällen auch bei der Schmelzpunktbestimmung im Capillarröhrchen, z. B. bei Hydraten wie Oxalsäure[2], Orcin[3] u. a. Begreiflicherweise ist die Zahl beschränkt, weil bei dieser Arbeitsweise die an irgendeiner Stelle eintretende Keimbildung sich auf den ganzen Inhalt des Capillarröhrchens auswirken kann. Im mikroskopischen Präparat können aber einzelne, isoliert liegende Krystalle oder Krystallbruchstücke ohne Keimbildung der höher schmelzenden Phase erhalten bleiben und daher eher über den Übergangspunkt hinaus erwärmt werden. Am leichtesten ist in der Regel ein instabiler homogener Schmelzpunkt dann zu erhalten, wenn eine geringe Temperaturdifferenz zwischen der Peritektalen und dem verdeckten Maximum vorliegt. In solchen Fällen ist es ohne besondere Maßnahmen nicht selten schwieriger, den Übergangspunkt zu bestimmen als den instabilen Schmelzpunkt. Man wählt dazu entweder eine Konzentration, die etwas über der molaren Zusammensetzung der Verbindung liegt, oder sorgt auf andere Weise für die Anwesenheit der notwendigen Keime, entweder durch Impfen oder durch Herstellung eines Kontaktpräparates[4, 5] mit der höher schmelzenden Phase.

Der *Übergangspunkt* wird im Mikroskop durch die Einstellung des *Dreiphasengleichgewichts* (Peritektikums) ermittelt. Der beim Erwärmen beobachtete Schmelzbeginn entspricht, wie aus dem obigen hervorgeht, nicht immer der zugehörigen Peritektale (z. B. u_1P_1), sondern tritt häufig erst bei mehr oder weniger starker Überhitzung in Erscheinung als Folge der Keimbildungsverzögerung. Handelt es sich um Verbindungen mit geringerem Abstand zwischen der Peritektale und dem verdeckten Maximum (z. B. M_1 der Abb. 1), so ist ein stärkeres Überschreiten der Peritektalen nicht möglich, da schon vorher das homogene Schmelzen der Verbindung eintreten muß. Bei größerer Differenz der genannten Temperaturen ist der Schmelzbeginn in dem ganzen Intervall von der Peritektalen bis zum Erreichen des instabilen Maximums jederzeit möglich, daher können verschiedene Temperaturen des Schmelzbeginns beobachtet werden. Dazu kommt noch die häufig beobachtete Erscheinung, daß sich das Gleichgewicht auch bei Eintritt des Schmelzens nur träg einstellt; das hat zur Folge, daß sich der Ablauf des Schmelzens über mehrere Grade hinzieht, manchmal sogar bis in die Nähe der Temperatur des verdeckten Maximums. Aus diesem Grund ist für die Feststellung der

Übergangstemperatur nur die Gleichgewichtstemperatur maßgebend, die am Heizmikroskop durch abwechselndes Ein- und Ausschalten der Heizung ermittelt werden kann.

Auch bei den nach der Theorie von A. WERNER[6] als Molekülverbindungen aufzufassenden *Salzhydraten* liegen die Verhältnisse analog. Bei niedrig schmelzenden Hydraten (unter 50°) kann das homogene Schmelzen im Objektträger-Deckglaspräparat wie auch im Capillarröhrchen gelingen z. B. bei $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ (34°). Viele Hydrate haben aber die Eigenschaft, schon während des Erwärmens unterhalb des Übergangspunktes Wasser abzugeben und dadurch vorzeitig in eine höher schmelzende Phase überzugehen. Diesem Umstand kann man begegnen, wenn man die Hydratkrystalle in Paraffinöl oder in eine andere, das Hydrat nicht lösende Flüssigkeit oder Schmelze einbettet und dann erst am Heizmikroskop untersucht[7]. Dieser Abschluß ist häufig bis über 100 oder 120° gegen den Wasserverlust wirksam, so daß bei den meisten Hydraten (ausgenommen sind viele Monohydrate) die Übergangspunkte, bei wasserreicheren auch ihre instabilen, homogenen Schmelzpunkte ermittelt werden können.

Folgende Tabelle enthält neben den Übergangspunkten auch die bei den jetzigen Untersuchungen festgestellten instabilen, homogenen Schmelzpunkte einiger organischer und anorganischer Verbindungen.

Tabelle 1.

	Zusammensetzung	Fp. °C	inst. hom. Fp.	Literatur
Anilin · m-Dinitrobenzol	1:1	41	42	8
Carbazol · α-Trinitrotoluol	1:1	137	139	9, 10
Benzil · Trinitrobenzol	1:1	90	91	11
β-Naphthol · m-Nitrobenzaldehyd	1:1	59	60	12
α-Naphthylamin · Pikrinsäure	2:1	125	165	13
Pyramidon · Veronal	1:1	110,5	118	14, 15, 16
Resorcin · Styphninsäure	1:1	133	135	17
Fluoren · Styphninsäure	1:1	130,5	133	18
Stilben · Styphninsäure	1:1	153	156	18
Veronal · Sarkosinanhydrid	2:1	130	135	19
Citronensäure	$1\ H_2O$	36,5	73	20, 21
Cadmiumacetat	$3\ H_2O$	72	74	—
Kobaltnitrat	$6\ H_2O$	55	56	22
Eisen(II)-chlorid	$4\ H_2O$	73,5	90	23
Eisen(II)-sulfat	$7\ H_2O$	57	83	24
Natriumthiosulfat	$5\ H_2O$	48	50	25, 26

Beschreibung der Versuche.

Die Herstellung der für die Untersuchung verwendeten Molekülverbindungen erfolgte in der Regel durch *Krystallisation einer heißgesättigten*, wäßrigen oder

alkoholischen Lösung beider Komponenten. Wegen der häufig verschiedenen Löslichkeit ist eine dem molaren Verhältnis der Verbindungen entsprechende Mischung nicht immer geeignet; die Lösung muß an der leichter löslichen Komponente mehr enthalten als der molaren Konzentration entspricht. So muß die alkoholische Lösung Stilben + Styphninsäure mehr von der letzteren enthalten. Eine wäßrige Lösung von Pyramidon und Veronal [14–16] muß einen Überschuß von Pyramidon enthalten. Ein Tropfen der heißgesättigten Lösung wird am besten auf ein Deckglas aufgetropft; nach Beginn der Krystallisation, die auf einem kalten Mikroskop kontrolliert wird, saugt man rasch durch mehrmaliges Aufdrücken von gehärtetem Filtrierpapier die restliche Lösung ab. Meist ist dieses Vorgehen zum Erhalt isolierter Krystalle besser geeignet als das Abwarten der vollständigen Verdunstung.

Nicht selten lassen sich schöne Krystalle durch *Sublimation* herstellen; dazu wird eine dem molaren Verhältnis entsprechende Mischung durchgeschmolzen, nach dem Erstarren wieder gepulvert und in ein kleines Sublimationsschälchen gebracht. Das Schälchen wird auf eine heiße Unterlage mit Temperaturen von etwa 10—15° unterhalb des inhomogenen Schmelzpunktes der Verbindung aufgelegt (am besten auf die Heizbank[27]) und mit einem heißen Deckglas bedeckt. Auf diese Weise sind bei Carbazol · α-Trinitrotoluol besonders schöne Krystalle zu erhalten; auch Stilben · Styphninsäure eignet sich für diese Herstellungsart.

Molekülverbindungen mit Anilin werden in einfacher Weise durch Auflösen der zweiten Komponente in Anilin unter Erwärmen direkt auf dem Objektträger hergestellt, oder auch durch Auftropfen einer heißgesättigten Anilinlösung. Wenn die entstehenden Krystalle der Verbindung genügend groß sind, saugt man wieder mit Filtrierpapier möglichst sorgfältig die Restlösung ab. Während des anschließenden Erwärmens setzt man zunächst das Absaugen noch fort, bedeckt mit einem Deckglas und erwärmt weiter. Verbindungen mit Anilin müssen immer frisch hergestellt werden, da sich die Krystalle nach einiger Zeit durch Verdampfen von Anilin trüben.

Zur Untersuchung von *Hydraten* genügen meist die in krystallisierter Form vorliegenden Verbindungen oder Salze. Am besten wählt man einen größeren klaren Krystall und zerdrückt ihn zwischen zwei Objektträgern. Eine kleine Menge von Krystallsplittern wird mit einem Tropfen Paraffinöl versetzt, mit einem Deckglas bedeckt und erwärmt.

Zur Ermittlung des *Dreiphasengleichgewichts des Übergangspunktes* wartet man bei langsamem Anheizen den Beginn des inhomogenen Schmelzens so weit ab, bis deutlich beide Krystallarten nebeneinander zu beobachten sind. Dann wird die Heizung abgeschaltet und das Wiederauskrystallisieren der primären Verbindung abgewartet. Durch mehrmaliges Ein- und Ausschalten der Heizung läßt sich im allgemeinen die Gleichgewichtstemperatur gut erkennen.

Bei den *organischen Molekülverbindungen* besteht auch die Möglichkeit, die Übergangstemperatur im Kontaktpräparat festzustellen. Man muß zu diesem Zweck ein Kontaktpräparat mehrmals durchschmelzen, damit die Front der höher schmelzenden Komponente statt einer ganz scharfen Grenze wenigstens stellenweise eine Überlagerung durch die Molekülverbindung aufweist. Nur an solchen Stellen kann man einwandfrei das Schmelzen der überlagernden Krystalle der Molekülverbindung erkennen und durch Ab- und Einschalten der Heizung das Gleichgewicht ermitteln.

Dem Österreichischen Bundesministerium für Handel und Wiederaufbau danke ich für die Unterstützung unserer Arbeiten.

Literatur.

[1] Vogel, R.: Die heterogenen Gleichgewichte. Leipzig 1937. — [2] Bamberger, E.: Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 1901 (1888). — [3] Neville, A., u. N. Winther: Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 2987 (1912). — [4] Kofler, A.: Z. phys. Chem. (A) **187**, 363 (1941). — Z. Elektrochem. **47**, 810 (1941). — Naturw. **31**, 553 (1943). — [5] Kofler, L. u. A.: Mikro. Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Innsbruck: Univ.-Verlag Wagner 1948. — [6] Werner, A.: Z. anorg. Chem. **3**, 267 (1892). — [7] Kofler, A.: Chem. Ber. **83**, 594 (1950). — [8] Kremann, R.: Mh. Chem. **25**, 1296 (1904). — [9] Kremann, R.: Mh. Chem. **42**, 167 (1921). — [10] Rheinbold, H., O. Henning, u. M. Kircheisen: Journ. prakt. Chem. **111**, 242 (1925). — [11] Kofler, A.: Z. Elektrochem. **51**, 38 (1945). — [12] Dischendorfer, O.: Mh. Chem. **49**, 133 (1928). — [13] Kofler, A.: Z. Elektrochem. **50**, 200 (1944). — [14] Pfeiffer, P.: Z. physiol. Chem. **146**, 98 (1925). — [15] Rheinboldt, H., u. M. Kircheisen: Arch. Pharmaz. u. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **263**, 513 (1925). — [16] Kofler, A., u. R. Fischer: Arch. Pharmaz. u. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **270**, 441 (1932). — [17] Jefremow, N. N.: Ann. Inst. Anal. phys. chem. **5**, 751 (1934). — Chem. Zbl. **1934**, I 3734. — [18] Jefremow, N. N.: Journ. russ. chem. Ges. **51**, 353 (1918). — [19] Pfeiffer, P., u. O. Angern: Z. physiolog. Chem. **154**, 276 (1926). — [20] Benette, M., u. D. Yuile: J. chem. Soc. London **1935**, 130, Feb. — Chem. Zbl. **1936**, I 2872. — [21] Dalmann, H.: J. Amer. Chem. Soc. **59**, 2547 (1937). — Chem. Zbl. **1938**, II 841. — [22] Funk, R.: Z. anorg. Chem. **20**, 407 (1899). — [23] Schimmel, Fr.: Z. anorg. allgem. Chem. **176**, 285 (1928). — [24] Fraenkel, F.: Z. anorg. Chem. **55**, 223 (1907). — [25] Young, W., u. J. P. Mitchell: J. Amer. Chem. Soc. **26**, 1391 (1904). — [26] Young, W., u. E. Burkl: J. Amer. Chem. Soc. **28**, 315 (1906). — [27] Kofler, L. u. W.: Mikrochem. **34**, 374 (1949); vgl. diese Z. **130**, 420 (1949).

Dr. Adelheid Kofler, Innsbruck (Österreich), Müllerstraße 14.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.

Einige Beobachtungen bei der quantitativen Bestimmung des Lithiums*.

Von

Barbara Grüttner.

Unter experimenteller Mitarbeit der Herren E. Keck und H. Haubold.

(Eingegangen am 9. Januar 1951.)

Anläßlich von Untersuchungen über das Diffusionsvermögen des Lithium-Ions in salzsaurer bzw. perchlorsaurer Lösung erwies es sich als notwendig, eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Lithiums, mit besonderer Berücksichtigung der Mengen von 0,3—10 mg Li, zu finden. Die Literatur[1] über dieses Gebiet der analytischen Chemie ist nicht sehr umfangreich, es fehlen vor allem kritische Nachprüfungen einiger Vorschriften. Die von uns gemachten Erfahrungen sollen daher im folgenden kurz mitgeteilt werden.

* Herrn Prof. Dr. W. Geilmann zum 60. Geburtstag gewidmet.

Die älteste und wohl bekannteste Methode zur quantitativen Bestimmung des Lithiums ist die Fällung als Lithiumphosphat Li_3PO_4. Sie ist mehrmals von verschiedenen Autoren nachgeprüft worden[1] und wird von manchen als nicht brauchbar angesehen; andere haben gefunden, daß sie nur bei Auswaagen von 0,1—0,2 g (entsprechend 18—36 mg Li) hinreichend genau ist. Sie kam aus diesem Grund bei unseren Diffusionsmessungen nicht in Frage. Ferner geht aus allen Angaben hervor, daß diese Bestimmungsart nur bei großer Übung und unter Einhaltung bestimmter p_H- und Konzentrationsbedingungen richtig auszuführen ist.

Die Bestimmung des Lithiums als Lithiumsulfat.

Die Überführung des Lithiums in Lithiumsulfat Li_2SO_4 wird häufig empfohlen, wenn in der Lösung keine anderen Kationen außer Lithium vorhanden sind. Diese Bestimmungsmethode gilt bei Beachtung einiger Maßregeln als sehr genau[1]. Sie wurde von uns mit Mengen von 7—35 mg Li nachgeprüft.

Die Analysenlösung ($LiClO_4$ oder LiCl) wurde vorsichtig in einer Platinschale mit soviel konzentrierter Schwefelsäure versetzt, daß sie einen geringen Überschuß davon enthielt, dann wurde auf einem Wasserbad das Wasser möglichst weitgehend abgedampft. Zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure wurde die Platinschale auf ein Quarzdreieck gestellt, welches auf einem Drahtnetz lag, und mit kleiner freier Flamme erhitzt. Bei dieser Arbeitsweise trat kein Spritzen oder Sprühen auf, ein Zusatz von Ammoniumsulfat erübrigte sich. Das zunächst entstehende $LiHSO_4$ wird bei erhöhter Temperatur leicht in Li_2SO_4 übergeführt, man glühte daher den Rückstand 1 min bei dunkler Rotglut. Nach dem Abkühlen und Wägen wurde zur Kontrolle nochmals kurz geglüht und dann gewogen.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Tabelle 1. *Bestimmung des Lithiums als Sulfat.*

Nr.	mg Li eingesetzt	ml konz. Schwefelsäure	mg Li gefunden	Abweichung in %
1	6,94	0,1	6,70	— 3,46
2	6,94	0,1	7,05	+ 1,59
3	6,94	0,1	6,82	— 1,73
4	6,94	0,1	6,77	— 2,45
5	17,35	0,25	17,55	+ 1,15
6	34,70	0,50	34,50	— 0,52

Wie ersichtlich ist, differieren die analytisch gefundenen Mengen Li von den theoretisch zu erwartenden nicht unbeträchtlich, die Abweichungen liegen zwischen — 3,5 und + 1,6%, die Fehler sind erwartungsgemäß bei kleinen Mengen größer als bei höheren Mengen.

Es erwies sich als nicht einfach, die Dauer und Stärke des Glühens richtig zu bemessen. Erhitzte man zu stark (auf hellere Rotglut), dann traten Unterwerte auf, die vielleicht dadurch hervorgerufen wurden, daß

SO_3 verdampfte. Wurde zu wenig erhitzt, dann war die Auswaage zu hoch, also anscheinend noch nicht alles $LiHSO_4$ in Li_2SO_4 überführt. Positive Fehler können außerdem natürlich auch entstehen, wenn nicht ganz saubere, rückstandslos verdampfende Schwefelsäure verwendet wird.

Die Unsicherheit bei der Regulierung der Erhitzungstemperatur und Dauer läßt befürchten, daß die Fehler bei der Analyse geringerer Mengen als ~ 7 mg Li noch größer werden. Unser Interesse richtete sich aber vor allem darauf, eine Bestimmungsmethode für kleinere Mengen Li zu finden, wir brachen daher unsere Versuche, Li als Sulfat zu bestimmen, ab. Es lassen sich jedoch zweifellos bei Anwendung größerer Mengen Li und bei systematischer Variation der Glühdauer und Temperatur die Bedingungen näher präzisieren, bei denen exaktere und gut übereinstimmende Li-Werte gefunden werden.

Die Bestimmung des Lithiums als Lithiumaluminat.

Grothe u. Savelsberg[2] haben die Bestimmung des Lithiums als Lithiumaluminat $2\,Li_2O \cdot 5\,Al_2O_3$ vorgeschlagen, ihre Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung mit den theoretisch zu erwartenden Werten. Da der Umrechnungsfaktor recht günstig ist (er beträgt 0,0488), versuchten wir, diese Methode zur Bestimmung des Lithiums in Mengen von ~ 7 bis ~ 14 mg zu benutzen.

Nach der Originalvorschrift wurden 50 g $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ in 900 ml Wasser in der Wärme gelöst, dann ließ man eine Lösung von 20 g NaOH p. a. in 50 ml Wasser vorsichtig dazutropfen. Der vorübergehend gebildete Niederschlag löste sich gerade wieder. Diese Fällungslösung blieb über Nacht stehen, wurde dann filtriert und auf 1 l aufgefüllt, sie hatte einen p_H-Wert von $\sim 12{,}5$—12,6. 20 ml der Analysenlösung, welche einen p_H-Wert von 3 hatte und 13,88 mg Li enthielt, wurden bei Zimmertemperatur mit 55 ml Fällungslösung versetzt und dann mit einigen Tropfen 1 n NaOH-Lösung auf $p_H \sim 12{,}6$ gebracht. Es bildete sich ein voluminöser Niederschlag, der nach einigen Stunden abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde, bis das Waschwasser Phenolphthalein nicht mehr rot färbte. Dann wurde das Filter im Platintiegel verascht, der Rückstand geglüht und gewogen.

Die Ergebnisse dieser ersten Versuche fielen sehr unbefriedigend aus, sie sind in Tab. 2 wiedergegeben.

Tabelle 2. *Bestimmung des Lithiums als Lithiumaluminat.*

Nr.	ml anal. lsg.	mg Li einges.	ml Fäll. lsg.	ml Na OH-Lösung	Verhältnis ml NaOH-Lösung: ml Anal. lsg.	mg Li gefunden
1	20	13,88	55	1	1 : 20	3,9
2	20	13,88	55	2	1 : 10	nicht aufgearb.
3	20	13,88	55	2	1 : 10	zu wenig
4	20	13,88	55	4	1 : 5	Niederschlag

Fügt man nach Vermischen der Analysenlösung mit der Fällungslösung etwa 1 ml n Natronlauge hinzu (Versuch 1), so beträgt die Auswaage an Li nur 3,9 mg statt 13,88 mg. Bei einer Verschiebung des p_H-Wertes in noch stärker alkalisches Gebiet durch Zugabe von mehr NaOH bilden sich noch geringere Mengen Niederschlag, es muß also peinlich vermieden werden, die Lösung auf einen p_H-Wert jenseits von 12,6 zu bringen, da das Lithiumaluminat im stärker alkalischen Gebiet löslicher zu sein scheint.

Bei weiteren Versuchen wurden nun die Fällungsbedingungen etwas geändert. Die Analysenlösung wurde stets erst bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit einer bekannten Menge Wasser aufgenommen, die so gewonnene Lösung reagierte neutral. Darauf setzte man, wie schon beschrieben, auf je 10 mg Li 40 ml Fällungslösung hinzu.

Es wurde nun das Volumen der Analysenlösung variiert, ferner die Menge an später zugesetzter Natronlauge, so daß sich auch das Verhältnis ml NaOH-Lösung : ml Analysenlösung (und damit der p_H-Wert änderte), und schließlich überließ man die Fällung verschiedene Zeiten sich selbst.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. *Bestimmung des Lithiums als Lithiumaluminat (unter Variation einiger Bedingungen).*

Nr.	ml Anal. lsg.	mg Li einges.	ml Fäll. Lsg.	ml NaOH-Lösung	Verhält. ml NaOH : ml An. lsg.	Zeit in Std.	mg Li gef.	Fehler %
1	10	13,88	55	1	1 : 10	60	12,7	— 8,5
2	5	13,88	55	0,5	1 : 10	7	3,15	— 77,3
3	5	13,88	55	0,25	1 : 20	17	8,47	— 39,0
4	5	13,88	55	0,2	1 : 25	24	10,9	— 21,5
5	2,5	6,94	27,6	0,1	1 : 25	60	6,16	— 11,2
6	2,5	6,94	27,6	0,1	1 : 25	60	6,95	+ 0,14
7	2,5	6,94	27,6	0,1	1 : 25	72	5,94	— 14,4
8	2,5	6,94	27,6	0,1	1 : 25	72	6,58	— 5,2

Eine Verminderung der zugesetzten Menge Lauge bewirkt ganz allgemein eine Erhöhung der Niederschlagsmenge; das beste Verhältnis von ml Lauge : ml Analysenlösung ist 1 : 25, die hierzu erforderlichen ml Natronlauge würden der reinen Analysenlösung gerade einen p_H-Wert von 12,6 erteilen. Weitaus einflußreicher ist aber die Zeitdauer, während der man den Niederschlag sich selbst überläßt. Beträgt diese Zeit etwa 60 Std, dann erhält man wenigstens Lithiumwerte, die in der Größenordnung der theoretisch zu erwartenden Mengen liegen (Versuch 5—8). Selbst wenn man wesentlich mehr Lauge, als dem optimalen Verhältnis entspricht, hinzusetzt, aber genügend lange abwartet, ist die Niederschlagsbildung reichlicher, die gefundenen Lithiumwerte differieren nur noch um 8,5 % von den theoretischen (Versuch 1). Die Versuche 5 und 6

bzw. 7 und 8 sind jeweils unter gleichen Bedingungen ausgeführt worden, von diesen ergibt nur der Versuch 6 einen exakten Wert.

Nach unseren hier mitgeteilten Erfahrungen ist also die quantitative Bestimmung des Lithiums als Lithiumaluminat nicht einfach durchzuführen. Der p_H-Wert von 12,6 muß sehr genau eingestellt werden und der Niederschlag mindestens 60 Std sich selbst überlassen bleiben. Aber auch dann ergab nur eine Fällung von vier unter ähnlichen Bedingungen angesetzten einen richtigen Wert.

Die Bestimmung des Lithiums als Lithiumzinkuranylacetat.

Die Bestimmung des Lithiums als $LiZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 6\,H_2O$ ist ein Verfahren, welches nicht sehr bekannt geworden ist. Es wurde von Miller u. Traves[3] ausgearbeitet und eignet sich wegen des besonders günstigen Umrechnungsfaktors von 0,0456 zur Bestimmung von kleinen Mengen Li. Die Beleganalysen der Autoren für 0,6—10 mg Li beweisen die gute Brauchbarkeit der Methode.

Die Fällungslösung wurde von uns in Anlehnung an die Originalvorschrift folgendermaßen hergestellt: 29,2 g Zinkacetatdihydrat werden in 250 ml 60%iger Essigsäure unter schwachem Erwärmen gelöst. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit 35—37 g feinst gepulvertem $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2\,H_2O$ versetzt und die Mischung bei Zimmertemperatur 12—15 Std kräftig mechanisch gerührt. Die Menge des zugesetzten Uranylacetats ist etwas größer, als sie zur Sättigung der Lösung nötig wäre, so daß ein Bodenkörper von Uranylacetat bleibt. Ferner fällt $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 6\,H_2O$ aus, wenn etwa Spuren von Natrium (aus den Reagenzien) zugegen sind. Nach Verlauf von 12—15 Std werden 1—2 g festes Lithiumzinkuranylacetat hinzugesetzt, worauf man nochmals 3 Std rührt. Die Lösung mit dem Bodenkörper wird dann in ein Wasserbad von Zimmertemperatur gestellt und etwa 4—5 Tage vor direktem Licht geschützt sich selbst überlassen*. Als Waschlösung dient 96%iger Äthylalkohol, der mit etwas festem Lithiumzinkuranylacetat gesättigt ist.

Zur Durchführung der Analyse wird die 0,7 bis 2,3 mg Li enthaltende Lösung zur Trockne eingedampft, auf den trocknen abgekühlten Rückstand gibt man 10 ml der vor Gebrauch durchgeschüttelten und filtrierten Fällungslösung. Im ersten Augenblick löst sich das Lithiumsalz, dann beginnt ein feinkristalliner, schwerer, hellgelber Niederschlag auszufallen. Man beschleunigt die Krystallisation des Tripelsalzes durch 15 min dauerndes mechanisches Rühren, dann überläßt man den Niederschlag im Wasserbad bei Zimmertemperatur etwa 45 min sich selbst. Nach Verlauf dieser Zeit filtriert man ihn durch einen Jenaer Glasfiltertiegel G 4 ab, wäscht 5mal mit je 2 ml der Fällungslösung, anschließend 5mal

* Diese Wartezeit muß unbedingt eingehalten werden. Es hat sich nämlich bei der analogen Fällung des Natriums als $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 6\,H_2O$ gezeigt, daß man fehlerhafte Na-Werte erhält, wenn die Fällungslösung nicht genügend lange vor der Benutzung gestanden hatte. Offensichtlich tritt in essigsaurer Lösung von Uranylacetat und Zinkacetat eine Komplexbildung in langsam verlaufender Molekülreaktion ein. Dies bestätigen auch noch nicht veröffentlichte Versuche von G. Maass.

mit je 2 ml des Waschalkohols und spült schließlich 2 mal mit wenigen ml wasserfreiem Äther. Der Niederschlag wird 15 min trockengesaugt, dann wischt man den Tiegel von außen ab, läßt ihn 15 min in der Waage stehen und wägt ihn dann.

Die Ergebnisse der Analysen sind in der Tab. 4 zusammengestellt.

Tabelle 4. *Bestimmung des Lithiums als Lithiumzinkuranylacetat.*

Nr.	mg Li eingesetzt	mg Li gefunden	Abweichung %
1	0,694	0,706	+ 1,73
2	0,694	0,708	+ 2,02
3	1,388	1,37	— 1,3
4	2,081	2,049	— 1,54
5	2,081	2,056	— 1,2
6	2,081	2,044	— 1,78
7	2,081	2,057	— 1,15
8	2,776	2,888	+ 4,04
9	2,776	2,708	— 2,45
10	2,776	2,689	— 3,13

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, treten bei der Bestimmung von 2,8 mg Li Fehler von $\pm$ 2—4% auf, diese Fehler verringern sich auf $\pm$ 1,2—2% bei der Analyse von 0,7—2,1 mg Li. Es erscheint uns daher im Gegensatz zu Miller u. Traves ratsam, nicht mehr als etwa 2,3 mg Li nach dieser Methode zu bestimmen.

Zur Durchführung der Analyse ist noch zu bemerken, daß man günstigere Ergebnisse erhält, wenn man, wie oben beschrieben wurde, eine kaltgesättigte Fällungslösung verwendet (Versuch 4—7), die Versuche 1—3 und 8—10 wurden mit einer in der Wärme hergestellten Fällungslösung angestellt. Ferner ist es wichtig, die Fällungslösung, Waschlösung und den noch nicht abfiltrierten Niederschlag auf konstanter Temperatur zu halten. Hierzu genügt ein Wasserbad, ein Thermostat erwies sich nicht als notwendig. Es empfiehlt sich, jede neue Fällungslösung vor Ingebrauchnahme durch Fällung einer bekannten Menge Lithium zu prüfen*.

Vergleicht man die Tab. 1 und 4, in denen die Ergebnisse von Bestimmungen des Lithiums als Sulfat bzw. als Zinkuranylacetat zusammengestellt sind, so erkennt man, daß die Abweichungen von den theoretisch zu erwartenden Werten ungefähr in der gleichen Größenordnung liegen (zwischen 1 und 3%). Diese prozentualen Abweichungen beziehen sich aber bei der Sulfatmethode auf Mengen von 7—35 mg Li, bei der Bestimmung als Tripelacetat dagegen auf 0,6—2,8 mg. Es ist also höchst wahrscheinlich, daß die Sulfatmethode bei der Analyse solcher Mengen Lithium, die durch eine Fällung als Tripelacetat mit einem

* Die Aufarbeitung der anfallenden uranhaltigen Lösungen und Niederschläge erfolgt am besten nach einem Vorschlag von Kahane[4].

Fehler von $\sim 1{,}5\,\%$ bestimmt werden können, ungenauere Werte gibt. Dies wird auch dann der Fall sein, wenn durch weitere Versuche die Methode der Bestimmung als Sulfat noch verfeinert wird. Von uns wurde daher bei allen Analysen, welche im Verlauf von Diffusionsmessungen an Li^+-Ionen notwendig wurden, die Methode der Abscheidung als $LiZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 6\ H_2O$ angewandt. Enthielten die zu analysierenden Lösungen mehr als $\sim 2{,}3$ mg Li, dann wurden sie in einem Meßkolben aufgefüllt und entsprechende Mengen abpipettiert.

Die Herstellung und Prüfung der verwendeten Lithiumsalzlösungen, Trennung des Lithiums vom Natrium.

Für die in den Tabellen gegebenen Testanalysen wurden Lösungen von LiCl bzw. $LiClO_4$ bekannten Gehaltes verwendet. Lithiumchlorid DAB6 enthielt nach spektroskopischer Prüfung noch Natrium. Aus einer ziemlich konzentrierten Lösung dieses Lithiumchlorids wurde deshalb zur Reinigung Li_2CO_3 mit Hilfe von Ammoniumcarbonat ausgefällt. Das Lithiumcarbonat wurde mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser keine Reaktion auf Cl^- mehr gab, dann vorgetrocknet und hierauf 1—2 Std im Aluminiumblock bei 250—280° erhitzt. Das so gewonnene Li_2CO_3 zeigte im Spektralapparat immer noch die Doppellinie des Natriums. Ein völlig spektralreines Produkt erhält man erst nach 30maligem Umfällen mit Ammoniumcarbonat[5]. Die quantitative Prüfung des Lithiumsalzes auf seinen Gehalt an Natrium durch eine gravimetrische Trennung der beiden Alkalimetalle erschien recht aussichtslos, da es sich nur um eine sehr geringe Verunreinigung des Lithiumcarbonats handeln konnte. Vorversuche hatten ergeben, daß die Trennung des Lithiums vom Natrium nach der Methode der Extraktion der wasserfreien Chloride mit Amylalkohol[6] einige experimentelle Schwierigkeiten beim Abdampfen der wäßrigen Lösung bietet. Diese lassen sich jedoch beheben, wenn man ein durch einen Glasschliff verschlossenes Gefäß benutzt, welches in Wasser von 80° C taucht. Durchleiten von Luft verhindert das Stoßen der Flüssigkeit und beschleunigt das Abdampfen. Die Analyse von 2 Probesubstanzen, die durch Zusammenmischen bekannter Mengen von NaCl und LiCl erhalten wurden, führten zu folgenden Ergebnissen:

Tabelle 5. *Bestimmung des Lithiums als Sulfat nach der Trennung von Natrium*

Nr.	mg Li eingesetzt	mg Na eingesetzt	mg Li (korr.) gefunden	Fehler in %
1	21,09	169,1	20,62	— 2,2
2	20,16	152,5	20,31	+ 0,74

Die gefundenen Werte für Lithium wurden nach den Angaben von Treadwell korrigiert. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, differieren

diese Werte von den theoretisch zu erwartenden um $\pm 0{,}7$—2%, es treten also Fehler von derselben Größenordnung auf wie bei der Analyse reiner Lithiumsalzlösungen und die Abweichungen werden offensichtlich nicht durch eine mangelhafte Trennung verursacht.

Die Reinheitsprüfung eines Lithiumsalzes nach dieser Methode muß daher völlig zwecklos sein, denn die Fehler, welche bei der quantitativen Bestimmung reiner Lithiumverbindungen auftreten, sind meistens größer als der Gehalt eines nicht ganz spektralreinen Lithiumsalzes an Natrium.

Eine annähernd quantitative Prüfung des von uns hergestellten Lithiumcarbonats auf seinen Gehalt an Natrium erfolgte auf anderem Wege: 0,4347 g Li_2CO_3 wurden durch Behandeln mit Salzsäure in 0,4987 g LiCl übergeführt. Das trockne Salz wurde mit 10 ml wasserfreiem Amylalkohol übergossen und bei Zimmertemperatur gelöst. Es entstand eine praktisch klare, ziemlich viscose Lösung. Da sich bei 25° C rund 0,2 mg NaCl in 10 ml Amylalkohol lösen[7], enthielten die praktisch klar gelösten 498,7 mg LiCl nicht mehr als höchstens $\sim 0{,}2$ mg NaCl, d. h. nicht mehr als $\sim 0{,}04$%.

Genau abgewogene Mengen des gut getrockneten Lithiumcarbonats wurden vorsichtig mit berechneten Mengen HCl bzw. $HClO_4$ umgesetzt, dann wurde im Meßkolben aufgefüllt und ein aliquoter Teil abpipettiert und analysiert.

Zusammenfassung.

Zur Bestimmung kleiner Mengen Li eignet sich am besten die Abscheidung als Lithiumzinkuranylacetat. Es treten bei dieser Methode bei der Analyse von etwa 2 mg Li Fehler von $\sim 1{,}5$% auf.

Die Angaben über die quantitative Abscheidung des Lithiums als Lithiumaluminat konnten nicht reproduziert werden. Bei der Bestimmung als Sulfat treten Fehler bis zu 3% auf. Diese Methode kann jedoch noch verbessert werden, wenn die Bedingungen, bei denen geglüht werden muß, noch näher untersucht werden.

Die Trennung des Lithiums von Natrium nach der Methode der Extraktion der wasserfreien Chloride mit Amylalkohol verläuft quantitativ die dabei auftretenden Fehler werden durch die Methode der Abscheidung des Lithiums verursacht.

Literatur.

[1] Vgl. R. Fresenius u. G. Jander: Handb. d. analyt. Chemie, Teil III, Bd. 1, S. 1ff. — [2] Grothe, H., u. W. Savelsberg: diese Z. **110**, 81 (1937); vgl. auch [1]. — [3] Miller, C. C., u. F. Traves: J. Chem. Soc. (London) **1936**, 1395; vgl. diese Z. **109**, 273 (1937). — [4] Vgl. R. Fresenius u. G. Jander: Handbuch d. analyt. Chemie, Teil III, Bd 1, S 47. — [5] Diehl, C.: Lieb. Ann. **121**, 93 (1862); vgl. diese Z. **1**, 278 (1862). — [6] Treadwell, F. P.: Kurzes Lehrbuch d. anal. Chem, 11. Aufl., Bd. II, S. 46 (Leipzig u. Wien 1923). — [7] Turner, W. E. St., u. C. C. Bisset: J. Chem. Soc. (London) **103**, 1909 (1913).

Dr. Barbara Grüttner, Greifswald, Chem. Inst. d. Univ., Soldtmannstr. 16.

Aus dem Laboratorium der Chemischen Fabrik Dr. L. C. Marquart A.-G., Beuel/Rh.

Die polarographische Bestimmung des Lithiums in Silicaten*.

Von

A. Voigt.

(Eingegangen am 11. Januar 1951.)

Für die technische Gewinnung des Lithiums kommen neben den lithiumhaltigen Phosphaten Amblygonit und Triphyllin vor allem die Silicate Lepidolith, Zinnwaldit, Spodumen und Petalit in Frage. Die Bestimmung des Lithiums, das in diesen Mineralien in Mengen bis zu 3% enthalten ist, muß sich vor der eigentlichen Abscheidung in Form eines schwer löslichen Salzes mit der Trennung des Lithiums von Kieselsäure, Aluminium, Eisen, Magnesium, Kalium und Natrium befassen.

Die Abtrennung der Kieselsäure gelingt leicht und einfach beim Aufschluß der Probe mittels Flußsäure und Schwefelsäure. Die vor der Fällung des Lithiums als Fluorid[1], Phosphat[2], Zinkuranylacetat[3] oder Aluminat[4] unbedingt notwendige Abscheidung des Aluminiums und Eisens verursacht dagegen erhebliche Schwierigkeiten. Daran schließen sich gegebenenfalls die langwierigen Trennungsarbeiten des Lithiums von den Erdalkalimetallen und den anderen Alkalimetallen. Fällt man das Lithium, um die Trennung von den anderen Alkalimetallen zu umgehen, z. B. als Fluorid, so muß auf die Löslichkeit des Lithiumfluorids in den verschiedenen Salzlösungen Rücksicht genommen werden. Die hierdurch notwendigen Korrekturzuschläge sind aber nach eigenen Untersuchungen die die Angaben von Grothe u. Savelsberg[4] im ganzen bestätigen, mit großen Fehlermöglichkeiten behaftet.

Um nun alle diese zeitraubenden und außerdem zum Teil noch nicht einmal von Fehlerquellen freien Operationen zu vermeiden, wandte man sich der polarographischen Bestimmungsmethode zu. Auf Grund der bereits vorliegenden Arbeiten über die polarographische Bestimmung der Alkalimetalle[5] kam als Grundlösung für die Lithiumbestimmung nur eine Tetramethylammoniumhydroxyd-Lösung in Frage. Es galt deshalb, alle anderen störenden Bestandteile der Silicate entweder auf einfachem Wege zu entfernen oder sie in eine Form zu überführen, die beim Polarographieren nicht stört. Die Kieselsäure läßt sich, wie oben schon erwähnt, bequem durch Aufschluß des Minerals durch Flußsäure und Schwefelsäure als Siliciumtetrafluorid verflüchtigen. Gleichzeitig werden dabei alle anderen Elemente in Form ihrer Sulfate erhalten. Auf Grund ihres chemischen Verhaltens gegenüber Tetramethylammoniumhydroxyd und der Lage ihrer Halbstufenpotentiale bleiben als störende Elemente lediglich

* Herrn Prof. Dr. W. Geilmann zum 60. Geburtstag gewidmet.

Aluminium, Eisen und die anderen Alkalimetalle übrig. Da aber in den lithiumhaltigen Silicaten das Verhältnis der anderen Alkalimetalle (K und Na) zu Lithium ein solches ist, daß neben der Stufe (K und Na) diejenige des Lithiums bei gleicher Empfindlichkeit noch in genügender Höhe erscheint, braucht man eine Trennung des Lithiums von den anderen Alkalimetallen nicht vorzunehmen; vielmehr kann man in einem Arbeitsgang neben der Bestimmung des Lithiums gleichzeitig ohne erhöhten Arbeitsaufwand die von (K und Na) mit vornehmen.

Schwierigkeiten entstehen nur durch die Gegenwart der großen Menge an Aluminium- und Eisensulfat. Da nun Aluminiumhydroxyd Lithium aus seinen Lösungen als Lithiumaluminat ausfällt, werden hierdurch Lithiumverluste bedingt. Man kann diese zwar dadurch umgehen, daß man soviel Tetramethylammoniumhydroxyd zur Anwendung bringt bzw. die Grundlösung an Tetramethylammoniumhydroxyd so konzentriert wählt, daß das Aluminiumhydroxyd wieder vollkommen in Lösung geht. Dies bedingt aber einen erheblichen Mehrverbrauch an dem immerhin nicht ganz billigen Reagens. Außerdem weiß man bei einem Mineral unbekannter Zusammensetzung nie, ob die angewandte Menge an Tetramethylammoniumhydroxyd auch wirklich genügend groß war, um alles Aluminiumhydroxyd wieder in Lösung zu bringen und somit Lithiumverluste auszuschalten. Abgesehen davon ist auch einmal ausgefälltes Lithiumaluminat schon nach kurzer Alterungszeit von nur wenigen Minuten selbst mit einem erheblichen Überschuß von Tetramethylammoniumhydroxyd nicht mehr vollkommen in Lösung zu bringen. Ferner bedingt die Gegenwart von Eisen das Auftreten eines Maximums, das um 0,4 Volt positiver liegt als das Abscheidungspotential des Kaliums. Liegt, wie es bei den Lithiummineralien meist der Fall ist, das Eisen in Gegenwart von Magnesium vor, so treten Störungen an der Stromspannungskurve auf, die die Ausbildung auswertbarer Alkaliwellen vollkommen unterdrücken. Während nun V. Majer[5] diese Schwierigkeiten durch Verwendung einer tetramethylammoniumphosphathaltigen Tetramethylammoniumhydroxydlösung als Grundlösung bei der Bestimmung des Kaliums und oder Natriums umgeht, ist dieser Weg bei der polarographischen Lithiumbestimmung nicht möglich, da das Lithium einmal ein schwerlösliches Phosphat bildet und zum anderen unter den gegebenen Umständen sich die Bildung von Lithiumaluminat nicht mit absoluter Sicherheit verhindern läßt, was sich beides in einer fehlerhaften Erniedrigung der Lithiumstufe ausdrückt.

Es erscheint deshalb angebrachter, das Aluminium- und Eisensulfat vor dem Zusammentreffen mit der Tetramethylammoniumhydroxyd-Lösung in eine unlösliche Form zu überführen. Dies gelingt am einfachsten durch Glühen der beim Abrauchen des Silicates mit Flußsäure und Schwefelsäure erhaltenen Sulfate bei einer Temperatur, bei der das

Aluminiumsulfat und auch das Eisensulfat unter Entweichen von SO_3 bzw. SO_2 und O_2 zu Al_2O_3 und Fe_2O_3 zersetzt wurden. Diese Glühtemperatur darf aber wieder nicht so hoch gewählt sein, daß eine Einwirkung des gebildeten Aluminiumoxydes auf das Lithiumsulfat unter Zersetzung des letzten und Bildung von Lithiumaluminat eintritt.

Unter Berücksichtigung dieser Umstände erwies sich folgende Arbeitsweise als geeignet:

Je nach dem Lithium-, Natrium- und Kaliumgehalt werden 0,1—0,2 g des feingepulverten Minerals in einer Platin- oder Goldplatinschale mit Flußsäure und Schwefelsäure auf dem Sandbad abgeraucht und anschließend 30 min im Muffelofen bei 650° geglüht. Alsdann läßt man zur Auflösung der löslichen Sulfate das Glühprodukt mit 15 ml dest. Wasser unter zeitweiligem Umrühren mit einem Glasstab 15—30 min auf dem Wasserbad stehen, überführt in einen 50 ml-Meßkolben und füllt mit der Grundlösung auf 50 ml auf. Mit einer Empfindlichkeit von 1/100 oder 1/200 wird polarographiert zwischen —1,7 und —2,5 Volt. Die Tropfgeschwindigkeit soll im spannungslosen Zustand 3 sec betragen. Die Grundlösung besteht aus 100 ml 10%iger Tetramethylammoniumhydroxydlösung p. a., 100 ml einer 2%igen Lösung von Tylose S und 800 ml destilliertem Wasser.

Auf diese Weise lassen sich in Silicaten oder ähnlich zusammengesetzten Stoffen Gehalte bis herunter zu 0,05% Li neben etwa 15% K bzw. 10% Na mit einer Genauigkeit von etwa 3% noch einwandfrei innerhalb von 2 Std bestimmen.

In der nachstehenden Tabelle sind einige Beleganalysen angeführt, bei denen die Kontrollanalysen auf gravimetrischem Wege durchgeführt waren.

Tabelle.

Untersuchte Substanz	% Li gravimetrisch	% Li polarographisch
Lepidolith 1	1,16	1,18
Lepidolith 2	1,41	1,37
Lepidolith 3	1,46	1,44
Lepidolith 4	1,86	1,87
Zinnwaldit	1,45	1,45
Zinnwaldit-Rückstand 1	0,24	0,23
Zinnwaldit-Rückstand 2	0,14	0,13
Zinnwaldit-Rückstand 3	0,29	0,26
Eisen-Aluminium-Niederschlag 1	2,11	2,14
Eisen-Aluminium-Niederschlag 2	1,56	1,49
Eisen-Aluminium-Niederschlag 3	1,62	1,68

Literatur.

[1] Carnot, A.: Bull. soc. chim. de Paris (3) **1**, 280 (1889); vgl. diese Z. **29**, 332 (1890). — [2] Berzelius: Pogg. Ann. **4**, 245. — Sanfourche, A.: Compt. Rend. **206**, 1821 (1938). — [3] Müller, C. C., u. F. Traves: J. Chem. Soc. (London) **1936**, 1395; vgl. diese Z. **109**, 273 (1937). — [4] Grothe, H., u. W. Savelsberg: diese Z. **110**, 81 (1937). — [5] Majer, V.: diese Z. **92**, 321 (1933).

Dr. Ing. A. Voigt, Beuel, Nordstr. 4.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.

Zur potentiometrischen Bestimmung des Kupfers neben großen Eisenmengen, insbesondere in Kiesabbränden, mit Chrom(II)-salz*.

Von
GÜNTHER RIENÄCKER und HANS-GEORG JERSCHKEWITZ.

(Eingegangen am 16. Februar 1951.)

I. Allgemeines.

In der Praxis besteht die Notwendigkeit, rasche und hinreichend genaue Kupferbestimmungen in Kiesabbränden auszuführen. Bei der Wahl einer geeigneten Methode ließen wir gravimetrische Verfahren wegen ihres Zeitbedarfes unberücksichtigt und suchten nach einer brauchbaren Titrationsmethode.

Wenn man umständliche Trennungen vermeiden will, muß ein Verfahren ausgewählt werden, das möglichst wenig von Begleitelementen gestört wird, und daher wandten wir uns der Potentiometrie zu, die ja wesentlich spezifischere Bestimmungen erlaubt, als die normale Maßanalyse.

Zur potentiometrischen Kupferbestimmung, vor allem in Gegenwart von Eisen, sind unter anderen folgende Verfahren beschrieben: Die potentiometrische Titration mit KCN-Lösung unter komplexer Bindung des Eisens durch Tartrat[1], besonders für die Zwecke der Stahlanalyse, die potentiometrische Titration mit $FeSO_4$-Lösung bei Gegenwart von Komplexbildnern für dreiwertiges Eisen (Pyrophosphat)[2], eine Titrationsmethode mit $Ce(SO_4)_2$-Lösung, die aber auch Trennungsoperationen notwendig macht[3], ferner die Titration mit KSCN-Lösung[4] und mit $CrSO_4$-Lösung[5].

Aus verschiedenen Gründen konnten nicht alle diese Methoden auf ihre Brauchbarkeit für die Analyse der Kiesabbrände von uns experimentell überprüft werden. Die Titration mit $FeSO_4$-Lösung[2] führte zu keinen Ergebnissen, da wir keine brauchbaren Potentialsprünge erhielten, obwohl wir die Versuchsbedingungen (Acidität, Temperatur, Pyrophosphatzusatz) beträchtlich variierten. Ebenso erschien nach unseren Versuchen die Titration mit KSCN-Lösung nicht besonders erfolgversprechend. Die Nachprüfung der von E. MÜLLER und A. RUDOLPH gegebenen Arbeitsvorschrift[4] erwies, daß diese Methode offenbar schwierig zu handhaben und nicht besonders genau ist. Die Titration lieferte zwar stets Potential-

* Diese Untersuchung bildet ein Beispiel dafür, daß in der analytischen Chemie durchaus kein Mangel an „akademischen" Methoden besteht, daß aber in den meisten Fällen deren Anwendung auf die praktische Analyse nicht ohne weiteres möglich ist. Wir widmen diese Arbeit WILHELM GEILMANN, der in seinen Arbeiten stets die Verbindung von Methode und Praxis pflegte.

sprünge, die aber unscharf waren und vom wahren Äquivalenzpunkt nach beiden Seiten hin abwichen. Der von den Autoren gegebene Hinweis, daß mit fallender Konzentration des zu titrierenden Kupfers eine Verschlechterung der Ergebnisse eintritt, konnte bestätigt werden. Die Potentialeinstellung erfolgte durchweg langsam und unruhig, und die Kurve zeigte beträchtliche Unregelmäßigkeiten, was auf eine Passivierung der Kupfer-Indikatorelektrode schließen ließ. Mit einer amalgamierten Elektrode oder einer Elektrode II. Art (Silberelektrode) wurde keine Verbesserung erzielt.

Mit Erfolg konnten wir jedoch die Methode von Zintl und Schloffer[5] zur potentiometrischen Titration des Kupfers in schwefelsaurer Lösung mit $CrSO_4$ auf die Bestimmung des Kupfers in Pyritabbränden jedenfalls grundsätzlich anwenden. Während in salzsaurer Lösung Cu^{++} durch Chrom(II)-salz nur zur einwertigen Stufe reduziert wird[6], fanden Zintl und Schloffer, daß in schwefelsaurer Lösung glatt metallisches Kupfer entsteht und daß Eisen und Kupfer so in einer Operation potentiometrisch titriert werden können; denn Eisen(III)- und Kupfer(II)-Ionen werden in rein schwefelsaurer Lösung nacheinander quantitativ zu Fe(II) und zu metallischem Kupfer reduziert.

Verfolgt man die Änderung des Potentials in dieser Lösung während des Vorganges, so erhält man zwei scharfe Potentialsprünge, die die Endpunkte der Reaktionen

$$Fe^{+++} + Cr^{++} \rightarrow Fe^{++} + Cr^{+++} \quad \text{und}$$
$$Cu^{++} + 2\,Cr^{++} \rightarrow Cu + 2\,Cr^{+++} \quad \text{anzeigen.}$$

Dies erlaubte den Schluß, daß das Verfahren sich unmittelbar auf die Kupferbestimmung in Abbränden anwenden ließe. Es sollte lediglich darauf ankommen, den Abbrand in geeigneter Weise aufzuschließen, in schwefelsaures Medium zu bringen, und, da nur der Kupfergehalt interessiert, nach Vorwegreduktion des großen Überschusses des Fe(III) das Kupfer zu titrieren.

Diese einfache Arbeitsweise führte nicht zum Erfolg; eine einwandfreie Titration des Kupfers in Gegenwart der 20—100fachen Eisenmenge, entsprechend einer Abbrandzusammensetzung von etwa 50% Fe und 2,5—0,5% Cu, war nicht möglich.

Daher erwies es sich doch als notwendig, das Kupfer mindestens vom größten Teil des Eisens vor der Titration abzutrennen; als rasche und bequeme Methode benutzten wir dazu die Fällung des Kupfers mit Elektronmetall, anschließend ist dann die potentiometrische Bestimmung mit $CrSO_4$ nach Zintl und Schloffer ohne weiteres möglich.

II. Apparatur, Maßlösung.

Die Titrationen wurden in der üblichen, schon früher mehrfach beschriebenen Anordnung (z. B.[8]) unter Luftabschluß durch Kohlendioxyd ausgeführt. Als Vergleichselektrode diente eine Hg_2SO_4/H_2SO_4-Elektrode, als Indikatorelektrode ein glatter Platindraht. Die Potentiale wurden in der üblichen Weise nach der Poggendorffschen Kompensationsmethode gemessen unter Benutzung eines Zeigergalvanometers (10^{-7} Amp./Skalenteil) als Nullinstrument.

Die Maßlösung stellten wir nach früher bewährten Verfahren[6] her, wobei besonderer Wert auf gutes Auswaschen des Chrom(II)-acetats gelegt wurde; dies geschah nicht, wie früher angegeben, durch die sehr zeitraubende Dekantation, sondern durch Auswaschen unter Luftabschluß auf einer Glasfilternutsche.

Zur Aufbewahrung der Maßlösung und zur Titration bedienten wir uns der ebenfalls früher angegebenen Bürette mit angeschlossenem Vorratsgefäß[6], die erlaubt, die Lösung sowohl luftfrei als auch fettfrei zu halten.

Die Titerstellung erfolgte gegen eine elektrogravimetrisch genau eingestellte Kupfer-Standardlösung in der Weise, daß zunächst der gelöste Luftsauerstoff durch wenig Maßlösung beseitigt, dann Permanganatlösung in geringem Überschuß zugegeben und anschließend titriert wurde („Vorreduktion"). Die vollendete Reduktion des Permanganat- und des Kupfer-Ions wird durch je einen scharfen Sprung angezeigt, die dazwischen verbrauchte Menge der Maßlösung entspricht dem vorgelegten Kupfer.

Der Titer der Maßlösung änderte sich täglich um weniger als 0,1% und brauchte nur alle 3—4 Tage kontrolliert zu werden.

III. Die Titration des Kupfers neben Eisen.

Die Titration des Kupfers neben Eisen mit $CrSO_4$ macht eine „Vorreduktion" überflüssig, der Sauerstoff wird durch das zunächst entstehende zweiwertige Eisen, allerdings etwas langsamer, verzehrt. Beginn und Ende der Reduktion des Kupfers werden durch scharfe Potentialsprünge indiziert.

Zintl und Schloffer halten die Titration auch bei extremen Mengenverhältnissen von Eisen und Kupfer für möglich, geben aber nur Beispiele an mit dem Verhältnis Cu : Fe wie etwa 2000 : 1 bis 1 : 4. Der Abbrandzusammensetzung entsprechend prüften wir an Modellansätzen aus reinen Sulfatlösungen und an Abbrandaufschlüssen, ob eine Titration bei extrem hohem Eisengehalt möglich ist. Wir fanden, daß der Verlauf und die Ergebnisse der Titration vom Eisengehalt abhängen, wie die in Tab. 1 wiedergegebenen Versuchsbeispiele belegen:

Tabelle 1. *Titration des Kupfers neben wachsenden Eisenmengen. Gesamtvolumen 200 ml, Zusatz von 5 ml konz. Schwefelsäure, Temperatur etwa 80° C.*

Vers-Nr.	Art der Probe	mg Fe (III)	mg Fe (II)	mg Cu gegeb.	mg Cu gef.	Verhältnis Cu/Fe
1.	Modell-lösungen	100	-	8,00	8,04	1/12
2.		200	—	8,00	8,10	1/25
3.		200	—	8,00	8,15	1/25
4.		400	—	8,00	9,5	1/50
5.		400	—	8,00	13	1/50
6.		600	—	8,00	12	1/75
7.	Orkla-Abbrand	etwa 400 mg Fe, davon wenig Fe (III)		8,33	9,8	1/50
8.				6,4	7,7	1/60

Bemerkungen zu Tab. 1. Vers.-Nr. 1.—3: Normaler Titrationsverlauf. Vers.-Nr. 4: Sprung nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes, rotes Cu. Vers.-Nr. 5:

Schleichende Potentialeinstellung, nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes kein rotes Cu. Vers.-Nr. 6: wie bei 4. Vers.-Nr. 7: wie bei 5. Vers.-Nr. 8: wie bei 4.

Für Versuch 7 und 8 wurden die Aufschlüsse durch Abrauchen in schwefelsaure Lösung gebracht, die Hauptmenge des dreiwertigen Eisens mit SO_2 vorreduziert und der SO_2-Überschuß verkocht.

Beim Verhältnis Cu : Fe wie 1 : 12 und 1 : 25 verlief die Titration ganz normal, gekennzeichnet durch schnelle Potentialeinstellung, Konstanz der Potentiale, Ausfallen eines prächtig roten Kupferniederschlages spätestens nach Zugabe von $^2/_3$ der benötigten Menge $CrSO_4$ und scharfen Potentialsprung. Die Ergebnisse stimmten mit den berechneten Werten gut überein.

Bei größeren Eisenmengen dagegen (Verhältnis Cu : Fe = 1 : 50 und 1 : 75) ist der Verlauf der Titration ein anderer. Bis zur beendeten Eisenreduktion besteht kein Unterschied, bei weiterem Zusatz der Maßlösung bis weit über den Äquivalenzpunkt hinaus erfolgt nun aber keine oder eine nur außerordentlich langsame Potentialänderung, auch wenn nach jeder Zugabe von Maßlösung mehrere Minuten gewartet wird. Die Lösung blieb völlig klar, zeigte aber den Tyndall-Effekt, woraus auf eine kolloide Lösung des reduzierten Kupfers geschlossen werden kann.

Es erscheint möglich, daß eine dem Zusatz an Maßlösung tatsächlich äquivalente Menge Cu reduziert wird und kolloid gelöst bleibt; die Konstanz des Potentials wäre dann auf irgendeine Passivierung der Indikatorelektrode oder auf elektrische Effekte zurückzuführen, die mit dem Ladungszustand der Kolloidteilchen zusammenhängen. Eine andere Möglichkeit ist die, daß der Reduktionsvorgang sehr bald trotz eines Überschusses an Maßlösung nur noch äußerst langsam fortschreitet, das Potential also an sich konzentrationsrichtig wiedergegeben wird.

Die Form des anfallenden metallischen Kupfers war verschieden. Meist fiel gleichzeitig mit dem (verspäteten) Potentialsprung der übliche dicke rote Cu-Niederschlag. Seltener wurde eine „schleichende" Einstellung des Endpotentials über mehrere Minuten hin beobachtet, die typische rote Fällung blieb aus und nach beendeter Titration fanden sich im Becherglas nur fest zusammengeballte Kupferflocken von braunschwarzem Aussehen.

Aus allen Versuchen ergab sich übereinstimmend, daß die Titration des Kupfers neben Eisen nicht mehr einwandfrei möglich ist, wenn letzteres in mehr als etwa 25fachem Überschuß vorliegt. Änderung der Bedingungen (Säurekonzentration, Temperatur) waren ohne Einfluß. Wir suchten daher den größten Teil des Eisens auf möglichst einfache Weise abzutrennen. Dazu schien die „Zementierung" des Kupfers durch ein unedleres Metall geeignet.

Besonders das Aluminium ist in seiner Anwendung brauchbar, solche Methoden sind in der Literatur mehrfach beschrieben[7].

Grundsätzlich muß ein unedleres Metall nach Beendigung der Fällung im Überschuß vorhanden sein, um eine Wiederauflösung des Kupfers unter Mithilfe des Luftsauerstoffs auszuschließen.

Dieser Überschuß wird gewöhnlich mit dem Kupfer abfiltriert und der gesamte Filterrückstand zur weiteren Verarbeitung in Salpetersäure gelöst. Die Trennung von Eisen ist praktisch quantitativ. Die Titration des Kupfers mit $CrSO_4$ setzt aber völlige Abwesenheit von HNO_3 und Nitraten voraus. Mit nichtoxydierenden Lösungsmitteln ist andererseits das Kupfer nicht in Lösung zu bringen. Verglühen zu Oxyd und Auflösen desselben in Schwefelsäure verbietet sich, da der Überschuß

des Aluminiums heftig verbrennt und dabei Verluste verursacht werden können, außerdem werden durch die hohe Temperatur die Oxyde sehr schwer löslich.

Diese Nachteile werden vermieden bei Anwendung von Elektronmetall als Fällungsmittel; dies reduziert nämlich so energisch, daß neben dem Kupfer auch etwas Eisen als Metall abgeschieden wird. Nach völligem Verbrauch des Elektronmetalls bleibt noch fein verteiltes Eisen in inniger Berührung mit dem Kupfer und verhindert so dessen Wiederauflösung durch die Einwirkung des Luftsauerstoffes während der Filtration. Das Metallgemisch kann dann bei ziemlich niedriger Temperatur zu Oxyd verglüht werden, das mit starker Schwefelsäure titrationsfertig gelöst wird.

Der Aufschluß der Abbrände (vgl. unten) liefert eine salzsaure Lösung, die alles Fe als Fe(III) enthält.

Die Zementierung in rein salzsaurer Lösung liefert jedoch unter sehr heftiger Wasserstoffentwicklung ein zu eisenreiches, grießiges Metallgemisch. Ausgehend von der bekannten Erscheinung, daß Metalle sich in Schwefelsäure weniger stürmisch lösen als in Salzsäure gleicher Konzentration, konnte durch Zusatz von Natriumsulfat eine grobflockige, eisenarme und gut filtrierbare Fällungsform erhalten werden.

Die günstigsten Bedingungen sind in der folgenden Arbeitsvorschrift beschrieben.

Arbeitsvorschrift.

Die Probe wird in üblicher Weise getrocknet, fein gemahlen und 2 g werden in ein trockenes KJELDAHL-Kölbchen von 100 ml Inhalt eingewogen. Zu der Probe werden etwa 2 g $KClO_3$ gegeben und alles mit 30 ml Salzsäure (D 1,19) übergossen. Man läßt zunächst $^1/_4$ Std kalt stehen, nachdem man so lange umgeschüttelt hat, bis aller Abbrand in der Lösung verteilt ist. Nachdem die Chlorentwicklung nachgelassen hat, wird auf dem Sandbad zum Sieden erhitzt und im Verlauf von etwa 3 Std zur Trockene gebracht. In den abgekühlten Kolben werden noch einmal etwa 5 ml Salzsäure gegeben und so lange erhitzt, bis alles bis auf die Gangart gelöst ist.

Diese besteht aus grauweißen, silicatischen Körnchen und schwarzen Teilen, die Anzahl der letzteren wechselt stark mit der Abbrandsorte. Wenn durch sie der ganze Rückstand sehr dunkel aussieht, muß nach Zusatz von $KClO_3$ weitere 2 Std aufgeschlossen werden. Nun wird durch ein weiches Filter in ein weites Becherglas (250 ml) filtriert.

Zum Nachspülen benutzt man heißes Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt wurde. Auf diese Weise wird die Hydrolyse des Eisens auf dem Filter hintangehalten.

Das auf 100—120 ml verdünnte Filtrat wird mit 8—10 g Natriumsulfat versetzt, in die warme Lösung Elektronmetall in Form eines rundgebogenen Blechstreifens (2 × 8 cm, 0,05 cm Stärke) eingetragen, das Becherglas mit einem Uhrglas bedeckt und in ein Wasserbad von 80° C gestellt. Die zuerst heftige Wasserstoffentwicklung wird schnell ruhig und durch gelegentliche Zugabe von etwas Schwefelsäure so gehalten, daß das Blech am Boden liegt, die Lösung aber kräftig in Bewegung bleibt. Bald beginnt sich Kupfer in Flocken abzuscheiden, gleichzeitig wird Eisen zur zweiwertigen Stufe reduziert. Nach etwa 20 min ist die gelbe Farbe des

dreiwertigen Eisens verschwunden; man wartet nun, bis fast alles Elektronmetall gelöst ist, d. h. keine größeren Blechreste mehr in der Lösung schwimmen, mindestens jedoch 10 min. Während dieser Zeit scheidet sich metallisches Eisen in geringer Menge ab. Ist das Elektronmetall zu früh verbraucht, so muß etwas nachgegeben werden.

Nach Auflösung der letzten Blechreste hört die Wasserstoffentwicklung noch nicht auf, denn jetzt geht das abgeschiedene Eisen in Lösung. Sobald die Lösung nicht mehr milchig trüb und die Gasentwicklung ganz schwach geworden ist, wird filtriert. Man benutzt einen Schnellfiltriertrichter (Schott & Gen.) und ein *weiches* quantitatives Filter, die Kupferreste lassen sich mit heißem ausgekochtem Wasser sehr gut auf das Filter spülen. Langes Waschen ist nicht nur überflüssig, sondern sogar schädlich, die ganze Filtration soll höchstens 2 min in Anspruch nehmen; es ist dann die Gewähr gegeben, daß sich kein Kupfer wieder auflöst.

Das Filter wird etwas zusammengedrückt und sofort in einem Porzellantiegel, den man vorher mit einem passend geknifften Stückchen Filtrierpapier ausgelegt hat, im Muffelofen bei 700—800° C verglüht. Der kleine Kunstgriff verhindert das Anbacken und Einbrennen des Tiegelinhaltes. Man achte darauf, daß das Filter vollständig verascht wird, in 30 min ist das meist erreicht. Etwas länger muß geglüht werden, wenn Blei zugegen ist. Dieses wird nämlich ebenfalls teilweise gefällt und schmilzt zu Kügelchen zusammen, die durchoxydiert werden müssen, um legiertes Kupfer der nachfolgenden Auflösung zugänglich zu machen.

Nach dem Erkalten entleert man den Tiegel in das Titrierbecherglas und entfernt die Reste mit einem kleinen Gummiwischer und durch Ausspritzen mit höchstens 10 ml Wasser, was ganz leicht gelingt. Nach Zusatz von 5—7 ml konz. Schwefelsäure wird zum Sieden erhitzt und eingedampft, bis eben weiße Nebel auftreten. In 10 min läßt sich das bewerkstelligen, die Reste des Eisenoxyds und eventuell reduziertes Kupfer werden dadurch gelöst. Nach dem Erkalten wird auf 200 ml verdünnt, kurz aufgekocht und unter Fernhaltung von Luftsauerstoff nach Zintl und Schloffer titriert.

War der Abbrand bleihaltig, so ist die Lösung durch Bleisulfat getrübt. Eine Filtration ist unnötig, denn die Titration wird dadurch nicht gestört.

Für *Serienbestimmungen* werden zweckmäßig etwa 8 Einwaagen gleichzeitig vorbereitet; während der Zementierung der ersten Serie schließt man die folgende auf. Bei dieser Arbeitsweise entfällt ein Zeitaufwand von rund 6 Std auf eine Serie, wie in unserem Laboratorium bei der Serienbestimmung einer großen Zahl von Abbränden festgestellt wurde.

Genauigkeit, Beleganalysen.

Die Genauigkeit des Verfahrens beträgt 1—2% relativ, wie Tab. 2 belegt, die planlos aus einer großen Zahl von Analysen ausgewählte

Tabelle 2. *Beleganalysen.*

a. Modellansätze.

Gegeben			ml Verbrauch		Abweich.	Fehler
Cu	Fe	Pb	berechnet	gefunden	ml	% relat.
40	1000	—	12,58	12,69	+ 0,11	+ 0,9
20	1000	—	6,20	6,24	+ 0,04	+ 0,7
8	1000	—	2,52	2,53	+ 0,01	+ 0,4
20	1000	25	6,29	6,24	— 0,05	- 0,8
8	1000	25	2,52	2,57	+ 0,05	+ 2,0

b. Abbrände.

% Cu bestimmt elektrograv.	% Cu bestimmt potentiometr.	Abweichung %	Fehler % relat.
3,56	3,63	+ 0,07	+ 1,9
3,05	3,09	+ 0,04	+ 1,3
2,14	2,16	+ 0,02	+ 0,9
1,31	1,33	+ 0,02	+ 1,5
0,92	0,92	± 0,00	± 0,0

Die für die Abbrandanalysen angegebenen Werte wurden bei serienmäßigem Arbeiten erhalten, es handelt sich also nicht um individuell mit besonderer Sorgfalt bearbeitete Musterbeispiele.

Werte an „Modellösungen" und Abbrandaufschlüssen enthält. Bei den Abbrandanalysen sind die unter „elektrogravimetrisch" angegebenen Kupferwerte nach Abtrennung von As und Pb über das Sulfid in der üblichen Weise elektrolytisch bestimmt worden.

IV. Zusammenfassung.

Zur Bestimmung des Kupfers in sehr eisenreichen Proben, insbesondere zur serienmäßigen Bestimmung in Pyritabbränden wird das potentiometrische Verfahren nach Zintl und Schloffer vorgeschlagen. Der Abbrand wird mit Salzsäure und $KClO_3$ gelöst, das Kupfer vom größten Teil des Eisens durch Zementierung mit Elektronmetall abgetrennt und das zementierte Kupfer nach Filtration und Verglühen des Filters durch Titration mit Chrom(II)-sulfat bestimmt. Die Genauigkeit des Verfahrens beträgt 1—2% relativ.

Der früheren Deutschen Wirtschaftskommission, der jetzigen Staatlichen Plankommission der Deutschen Demokratischen Republik, Zentralamt für Forschung und Technik, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur.

[1] Piccinini, C.: Metallurgia ital. **27**, 707 (1935); vgl. diese Z. **110**, 212 (1937). — [2] Milosslawski, N. M., u. Ju. J. Dolgina: Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **5**, 1289 (1936); Chem. Zbl. **1937**, II, 3631. Uns war die Originalarbeit nicht zugänglich, unsere Versuche wurden nach den Angaben des Zentralblattes ausgeführt. — [3] Mehlig, J. P., u. T. P. Marsh: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **11**, 213 (1939). — [4] Müller, E., u. A. Rudolph: diese Z. **63**, 102 (1923). — [5] Zintl, E., u. F. Schloffer: Z. angew. Chem. **34**, 956 (1928); vgl. diese Z. **76**, 372 (1929). — [6] Zintl, E., u. G. Rienäcker: Z. anorg. Chem. **161**, 374 (1927); vgl. diese Z. **73**, 223 (1928). — [7] Z. B. Berl-Lunge: Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, Bd. II, S. 1181 (Berlin 1934). — Low, A. H.: Eng. and Min. Journ. **1895**, 9/2; Berg- u. Hüttenm. Ztg. **1895**, 174; vgl. diese Z. **39**, 193 (1900). — Perkins, G. E.: J. Amer. Chem. Soc. **24**, 478.

Prof. Dr. G. Rienäcker, (3) Rostock, Buchbinderstraße 9.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.

Fällungscolorimetrische Bestimmungen des Zinks*.

Von

C. Mahr und W. Denck.

(Eingegangen am 6. Januar 1951.)

Zahlreiche Metalle bilden mit Thiocarbamid ($CS(NH_2)_2$ = TCA) Komplexe, deren analytische Auswertung in einigen Fällen erfolgreich war[1].

Der Vorteil von TCA als Komplexbildner ist seine geringe Protonenaffinität, so daß die Komplexe auch noch in mineralsaurer Lösung beständig sind, ein Nachteil ist jedoch, daß im allgemeinen erst ein größerer Überschuß an TCA das Gleichgewicht so weit zugunsten der Komplexbildung verschiebt, wie es für analytische Zwecke notwendig ist. Deshalb müssen die Niederschläge der Metall-TCA-Komplexe mit stark TCA-haltiger Waschflüssigkeit ausgewaschen werden, so daß die gravimetrische oder maßanalytische Bestimmung des Niederschlages nicht ohne weiteres möglich ist. Unabhängig vom TCA-Überschuß ist jedoch die colorimetrische Bestimmung der Niederschlagsmenge. Da in den meisten Fällen ungefärbte Metall-Ionen auch farblose TCA-Komplexe bilden, müssen diese zur colorimetrischen Erfassung mit einem gefärbten Anion gefällt werden. Löst man den Niederschlag zu einem bestimmten Volumen auf, so kann die Farbtiefe dieser Lösung auf colorimetrischem oder spektralphotometrischem Wege bestimmt werden. Die Ausfällung des Niederschlages hat den Vorteil, daß hierdurch das zu bestimmende Ion von störend gefärbten anderen Bestandteilen abgetrennt werden kann. Liegen diese jedoch nicht vor und ist von dem gefärbten Fällungsmittel eine genügend haltbare und optisch definierte Lösung herstellbar, so kann auch direkt die durch die Ausfällung eintretende Farbaufhellung der Gesamtlösung gemessen werden.

Die Untersuchung zahlreicher organischer saurer Nitroverbindungen ergab, daß die Pikrinsäure sehr geeignet ist, eine Anzahl Metall-TCA-Komplexe als schwerlösliche Verbindungen auszufällen[2]. Die recht große Dissoziationskonstante ($3{,}8 \cdot 10^{-1}$) der Pikrinsäure gestattet die Anwendung auch in deutlich sauren Lösungen, die starke Absorption des Pikrat-Ions im kurzwelligen Teil des sichtbaren Lichtes erlaubt die genaue Messung auch verdünnter Lösungen und schließlich sind Pikratlösungen bei konstantem p_H-Wert optisch definiert und haltbar.

Besonders interessant ist die Möglichkeit, Zink als schwerlösliches Zink-TCA-Pikrat auszufällen, weil damit eine Trennung des Zinks von allen Elementen der Schwefelammoniumgruppe möglich ist. Versetzt

* Herrn Prof. Dr. W. Geilmann zum 60. Geburtstag gewidmet.

man eine schwachsaure Zinksalzlösung mit gesättigter TCA-Lösung und dann mit Pikrinsäure, so fällt ein krystalliner gelber Niederschlag von $(Zn(TCA)_4)(C_6H_2O_7N_3)_2$ aus. Für eine 0,5 n essigsaure Zinksalzlösung ergibt sich bei einer Pikrinsäurekonzentration von 0,4% und bei Sättigung an TCA bei 20° eine Grenzkonzentration von 1 : 300 000 für den Nachweis des Zinks. Der Niederschlag ist in Wasser, besonders in der Wärme, gut löslich, bei 20° lösen sich etwa 1,1 g Zink-TCA-Pikrat in 100 ml Wasser. Die Verbindung kann also in Gegenwart eines TCA- und Pikrinsäure-Überschusses quantitativ gefällt werden, nach dem Auswaschen des Pikrinsäure-Überschusses (mit Äther-Benzol) in Wasser zu einem bestimmten Volumen gelöst und in seiner Menge in dieser Lösung colorimetrisch oder spektralphotometrisch bestimmt werden. Soweit nötig, kann eine haltbare Vergleichslösung durch Einwägen und Auflösen einer äquivalenten Kaliumpikratmenge hergestellt werden.

Für die Fällung des Zinks als Thiocarbamid-Pikrat benötigt man:

Thiocarbamid „zur Analyse"; 1%ige Pikrinsäurelösung (10 g reine Pikrinsäure, Fp 122,5, gelöst zum Liter); Waschflüssigkeit: 3,5 g TCA + 0,5 g Pikrinsäure auf 100 ml Wasser; Äther, über $CaCl_2$ getrocknet; Benzol, mit $CaCl_2$ getrocknet.

Für die colorimetrische Bestimmung werden gebraucht:

Reinstes Kaliumpikrat, dargestellt aus Pikrinsäure und KOH, mehrfach umkristallisiert und zuletzt im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet.

Acetatpuffer-Lösung: 118,0 g Natriumacetat und 56,5 g Eisessig (mind. 96%ig) zu 1000 g Wasser.

Vergleichslösung: 81,7 mg Kaliumpikrat und 20 ml Acetatpuffer gelöst in Wasser und auf 500 ml aufgefüllt.

Fällung und Auswaschen des Niederschlages:

Die Lösung darf neben Zink einen größeren Überschuß der Elemente Al, Cr, Mn, Ni, Co, Mg, Ba, Sr, Ca und Na enthalten; größere Menge Kalium sind vor dem TCA-Zusatz mit Pikrinsäure auszufällen. Dreiwertiges Eisen muß reduziert werden, aber auch dann empfiehlt sich einmaliges Umfällen des Niederschlages. Die Metalle der HCl- und H_2S-Gruppe stören, ebenso müssen starke Oxydationsmittel abwesend sein.

Die bis etwa 0,1 n mineralsaure oder essigsaure Lösung von etwa 3—30 mg Zink (5—40 ml Flüssigkeitsvolumen) versetzt man auf je 5 ml Lösung mit 0,4 g festem Thiocarbamid, löst dieses durch Erwärmen auf 50—60° vollständig auf und fügt nun mindestens das gleiche Volumen (oder bis zu 10% mehr) der 1%igen Pikrinsäurelösung hinzu, so daß nach beendeter Fällung die Lösung an TCA 3,5 bis 4%ig, an Pikrinsäure 0,5%ig ist. Beim Abkühlen entsteht der feinkrystalline, gelbe Niederschlag. Man läßt unter gelegentlichem Umrühren 1 Std stehen oder, wenn man rascher arbeiten will, kühlt man unter ständigem Rühren in Eiswasser. Die kalte Lösung filtriert man durch einen Glasfiltertiegel, spült die Reste des Niederschlages mit Mutterlauge oder Waschflüssigkeit aufs Filter, wäscht 2—3 mal mit kalter Waschflüssigkeit nach (bei Anwesenheit stark gefärbter Fremd-Ionen auch öfter) und saugt scharf ab. Nun hebt man den Unterdruck auf, gibt eine kleine Menge Äther-Benzol-Gemisch 1 : 3 auf den Niederschlag und rührt ihn unter Zerteilung aller Zusammenballungen mittels eines kleinen, unten plan abgeschnittenen Glasstabes auf. Dann saugt man die Waschflüssigkeit ab. Man wiederholt das Ausziehen der überschüssigen Pikrinsäure noch 1—2 mal mit Äther-Benzol, dann wäscht man in der gleichen Weise noch mehrmals mit reinem, 40—50° warmem

Benzol nach, wobei man darauf achtet, daß auch der Niederschlag in der Randfuge des Tiegels aufgewirbelt wird und daß weder die Pikratlösung noch das Benzol mit der Gummidichtung des Tiegels in Berührung kommen. Die Pikrinsäure ist vollständig ausgewaschen, wenn der letzte Benzolanteil beim Schütteln mit Wasser diesem keine Gelbfärbung mehr erteilt, dies ist meist nach etwa achtmaligem Auswaschen der Fall.

Der Komplex wird nun durch Aufspritzen von heißem Wasser gelöst, die Lösung in einen Meßkolben abgesaugt, nach dem Temperaturausgleich mit 20 ml Acetatpuffer versetzt und mit Wasser auf 500 ml aufgefüllt. Diese Lösung wird entweder im Stufenphotometer (Filter Hg 436 oder SF 47) oder einem anderen Spektralphotometer gegen eine mit Kaliumpikratlösung aufgenommene Eichkurve gemessen oder in einem Colorimeter nach dem Duboscq-Prinzip mit der Kaliumpikrat-Standardlösung verglichen (blaues bzw. violettes Spektralfilter). Diese gegen Temperaturschwankungen, Einflüsse der endlichen Filterbreite und der Schwankungen in der Beleuchtungsfarbe unempfindliche Methode wird bei Anwendung „abgestimmter Schichtdicken" besonders bequem: Man füllt in den einen Colorimeterbecher eine Probe der auf 500 ml aufgefüllten Lösung des Niederschlages und stellt die Schichtdicke auf 10,0 mm ein. In den andern Becher füllt man die oben angegebene Vergleichslösung. Die hier zur Erzielung gleicher Helligkeit einzustellende Schichtlänge gibt unmittelbar die mg Zink im Niederschlag an. Ist die Extinktion zu groß, so verwendet man nur 5 mm Schichtlänge der Niederschlagslösung und multipliziert die an der Vergleichslösung abgelesenen mm mit 2, umgekehrt verfährt man bei zu schwach gefärbten Lösungen (z. B. 20 mm Schichtlänge, mm Vergleichslösung × 0,5). Auch durch Veränderung des Auffüllvolumens der Niederschlagslösung läßt sich die Methode in weiten Grenzen anderen Zinkmengen anpassen.

Die von 3 verschiedenen Bearbeitern erhaltenen Werte lagen innerhalb der meßtechnisch zu erwartenden Genauigkeit:

Colorimetrische Bestimmungen:

Gegeben:	Gefunden:
20 mg Zn	20,1, 19,8, 20,1 mg Zn
20 mg Zn	20,1, 19,8, 20,1 mg Zn
26 mg Zn	26,4, 25,7, 26,2 mg Zn
30 mg Zn	30,2 mg Zn
6 mg Zn neben je 20 mg Al, Cr, Ni. Co, Mn, Mg, Ba, Sr, Ca, Na.	6,0, 6,15 mg Zn
5 mg Zn neben 200 mg Al	5,0 mg Zn.

Spektralphotometrisch:

Wird die Lösung des Ndschl. wie oben auf 500 ml gebracht und im Stufo mit Filter Hg 436 gemessen, so ergibt der Extinktionsmodul m $\left(= \frac{\text{Extinktion}}{\text{cm Schichtd.}}\right)$ multipliziert mit dem Analysenfaktor f = 4,3 die Zinkmenge in mg.

Beispiel: Extinktion = 0,72, Schichtdicke 2,47 mm, m = 2,92, m · f = 12,6 mg Zn.

gegeben: 10, 15, 20, 25, 30 mg Zn	gefunden: 10,0; 15,2; 20,6; 25,0;
„ 15 mg Zn neben 60 mg Al + 40 mg Mg	„ 14,8 mg Zn [30,1 mg Zn
„ 25 mg Zn neben je 30 mg Ca, Mn, Ni	„ 24,3 mg Zn

In einer Aluminiumlegierung, die 1,28% Zn enthielt neben 0,63% Si, 0,48% Mg, 0,90% Fe, 0,42% Mn, 0,11% Pb und 0,02% Ni wurde in der von SiO_2 und durch H_2S-Fällung von Cu und Pb befreiten Lösung das Zink direkt durch doppelte Fällung abgeschieden. Gefunden wurden 1,27% Zn.

In ähnlicher Weise lassen sich die Elemente Pb und Cd fällungscolorimetrisch bestimmen, auch eine Trennung des Cadmiums vom Zink ist möglich. Außerdem kann durch abgeänderte Arbeitsweise die Ermittelung des Niederschlages auch auf maßanalytischem und gravimetrischem Wege erfolgen. Hierüber soll an anderer Stelle berichtet werden.

Literatur.

[1] C. Mahr, diese Z. **94**, 169 (1933); **97**, 96 (1934); anorg. Chem. **234**, 224 (1937); diese Z. **115**, 254 (1939) (mit H. Ohle). [2] Diplomarbeit Ingeborg Heyder. Marburg 1947.

Prof. Dr. C. Mahr, Marburg/Lahn, Bahnhofstraße 7.

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover.

Über die Bestimmung kleiner Scandiumgehalte auf chemischem Wege[1]*.

Von

Werner Fischer, Ottmar Steinhauser und **Emil Hohmann.**

Mit Beiträgen von **Eleonore Bock** und **Peter Borchers.**

(Eingegangen am 17. Januar 1951.)

Es ist keine spezifische Reaktion des Scandiums bekannt, die seine unmittelbare Bestimmung in Gemischen gestattete; das ist verständlich, weil das Scandium nicht nur eine Mittelstellung zwischen dem Aluminium und den Yttererden einnimmt, sondern darüber hinaus einer Reihe weiterer 3- und 4-wertiger Elemente (z. B. Fe, Th) in vieler Hinsicht ähnelt. Zur quantitativen Ermittlung von Scandiumgehalten ist man deshalb gezwungen, dieses Element zunächst zu isolieren; dann kann zur Mengenbestimmung irgendeine unspezifische Methode herangezogen werden. Aber auch dieser Weg konnte bisher nicht zu befriedigenden Resultaten führen** und keinesfalls zur Ausarbeitung einer Spurenbestimmung dienen, weil — wie eine kritische Nachprüfung ergeben hatte[2] — die bekannten Methoden zur Abtrennung der Begleiter vom Scandium durchweg mit erheblichen Scandiumverlusten verbunden sind. Allein *ein* Verfahren, die von R. J. Meyer[3] aufgefundene, bisher allerdings wenig untersuchte und selten benutzte Fällung als Ammoniumdoppeltartrat, macht eine Ausnahme: Das Scandium begleiten dabei von den Elementen der NH_3-Gruppe nur die Yttererden und die Sc-Abscheidung erfolgt, wie R. Bock[2] fand, sehr weitgehend bis auf

* Herrn Prof. Dr. W. Geilmann zum 60. Geburtstag gewidmet.

** Man vergleiche die umständliche Analysenmethode von R. J. Meyer und O. Hauser[3], die 300 g Einwaage vorschreiben, um in Wolframiten zehntel Prozente Sc_2O_3 zu bestimmen.

$< 0{,}4$ mg Sc_2O_3/l. Dank dieser Umstände ist die Tartratfällung analytisch sehr wertvoll. Sie wird überdies glücklich ergänzt durch die Auffindung zweier neuer Trennungsoperationen: Durch Ausäthern des Scandiums als Rhodanid lassen sich gerade seine nächsten Verwandten, die Cerit- und Yttererden sowie das Thorium, quantitativ abtrennen[2] und durch Sättigen der wäßrigen Lösung mit HCl-Gas kann Aluminium entfernt werden[4], und zwar selbst bei $> 10^4$fachem Al-Überschuß fast ohne Sc-Verlust. Auf dieser Grundlage gelang es, ein Verfahren zur Spurenbestimmung bis herab zu 10^{-3}% Sc_2O_3 auszuarbeiten.

Als *Ausgangsmaterial* diente ein röntgenspektrographisch reines Sc_2O_3, das noch mehrfach als Chlorid umkrystallisiert wurde. Sein Reinheitsgrad lag sicher über 99,8%.

I. Einige Eigenschaften des Ammonium-Scandium-Tartrats.

(O. Steinhauser.)

Eine Scandiumsalzlösung bleibt bei Zusatz von überschüssigem Ammoniumtartrat klar. Macht man die Mischung ammoniakalisch, so fällt ein weißer, *voluminöser Niederschlag*, der sich beim Erhitzen vermehrt, flockig wird und vorzüglich filtrieren läßt. Bei höherer Konzentration (> 20 g Sc_2O_3/l) bildet die gesamte Fällungsflüssigkeit unter Umständen einen steifen Brei, der beim Abnutschen unter Abgabe der Mutterlauge erstaunlich stark zusammenschrumpft. Bei kleinen Konzentrationen (etwa $< 0{,}1$ g Sc_2O_3/l) erscheint der Niederschlag meist erst beim Erhitzen und auch dann gelegentlich nur zögernd ($\frac{1}{2}$—1 Std); große Überschüsse gewisser Lösungspartner, besonders Titan, begünstigen diese Fällungsverzögerung (vgl. Abschnitt III).

Zur Ermittlung der noch nicht bekannten *Zusammensetzung der Fällung* wurden in 2 Versuchen je 0,6 g Sc_2O_3 in Salzsäure gelöst und nach Fischer u. Bock[2] aus 10- bzw. 20%iger Ammoniumtartratlösung gefällt. Die Niederschläge wurden abgenutscht, je mit 2,5 l Wasser gewaschen und im Vakuum über $CaCl_2$ getrocknet. Zur Sc-Bestimmung wurden Anteile verascht und bei 1100° C gewichtskonstant geglüht. Der NH_3-Gehalt wurde aus Einwaagen von ~ 50 mg in einer Mikroapparatur mit NaOH bei Siedehitze in einem gereinigten N_2-Strom ausgetrieben und in vorgelegter 0,1 n Salzsäure aufgefangen, deren Überschuß mittels Wägepipette titrimetrisch bestimmt wurde. Der Weinsäuregehalt wurde nach der in Abschnitt II beschriebenen Methode ermittelt. Man erhielt im Mittel von je 2—3 Bestimmungen

für Präparat	I	II	ber.
% NH_4	5,8	6,1	7,4
% Sc	19,48	19,26	18,4
% Tartrat $C_4H_4O_6$	60,7	61,0	60,4

entsprechend den Molverhältnissen:

$NH_4 : Sc : C_4H_4O_6 = 0{,}74 : 1 : 0{,}95$ (I)

bzw. $= 0{,}79 : 1 : 0{,}96$ (II).

In der letzten Spalte der obigen Tabelle sind die Gehalte angegeben, die sich für die Verbindung $NH_4 \cdot O_2C \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CO_2 \cdot Sc(OH)_2$ berechnen. Die gefundenen Werte weichen hiervon deutlich ab. Es ist aber zu berücksichtigen, daß die beiden Präparate übermäßig mit Wasser gewaschen worden waren und dabei vielleicht durch Hydrolyse etwas NH_3 und Weinsäure verloren hatten, und daß andererseits die Fällungen, die in Abschnitt II beschrieben werden, bei weniger intensivem Auswaschen eher dazu neigen, das Verhältnis von 1 Tartratrest : 1 Sc etwas zu überschreiten (vgl. hierzu S. 64, oben).

Unter dem Mikroskop waren auch bei schwach ausgewaschenen Präparaten keinerlei Krystallflächen zu erkennen; die Teilchen waren sehr klein und regellos begrenzt. Eine DEBYE-Aufnahme ergab wenige verwaschene Linien auf einer starken Untergrundschwärzung; immerhin war das Diagramm soweit differenziert, daß das Präparat nicht als amorph anzusprechen ist*.

Die Fällung ist also augenscheinlich ein kryptokrystallines, basisches Scandiumammoniumtartrat. Damit stehen speziell in Einklang die oft langsam verlaufende Abscheidung und die gerüstartige Sekundärstruktur der Fällung. Derartige basische Salze sind oft nicht streng stöchiometrisch zusammengesetzt; es ist aber immerhin bemerkenswert und für die weiter unten beschriebene Bestimmungsmethode wichtig, daß selbst nach absichtlich übertriebenem Auswaschen das Molverhältnis Weinsäure : Sc nur wenig von 1 abweicht.

Für die analytische Anwendung der Fällung war es wesentlich, die *Löslichkeit* des Niederschlags in Abhängigkeit vom p_H-Wert zu kennen. Dabei kam es weniger auf die exakte Lage des Gleichgewichtes an als vielmehr darauf, bis zu welcher Restkonzentration das Sc abgeschieden werden kann. Wir haben die „Löslichkeit" deshalb nur einseitig durch Ausfällen und Analyse des Filtrates bestimmt.

Zu diesem Zweck wurde zunächst jeweils eine größere Menge Sc bei bestimmter Tartrat- und NH_3-Konzentration gefällt, indem man die Lösung 1 min zum Sieden erhitzte und ½ Std. auf dem Wasserbade digerierte. Nach Stehenlassen über Nacht bei ~ 18° filtrierte man diese „Makrofällung", dampfte 20 ml des Filtrates im Platintiegel** ein, veraschte, rauchte mit wenig HF/H_2SO_4 ab und glühte kurz. Der Rückstand wurde in einigen Tropfen verdünnter Salzsäure gelöst und bei gleicher Tartrat- und NH_3-Konzentration wie bei der Makrofällung aus einem Volumen von 1 ml gefällt („Mikrofällung"). Die Niederschlagsmenge, die nach S. 62 ermittelt wurde, entsprach dann der Löslichkeit des Ammoniumscandiumtartrates in 20—1 = 19 ml.

In Tab. 1 sind die Mittelwerte von je 6 Parallelbestimmungen (bei Nr. 3a und 3b von je drei) nebst dem mittleren Fehler F_m des Mittelwertes wiedergegeben. Die Löslichkeit wird entscheidend durch die zugegebene NH_3-Menge beeinflußt.

* Wir verdanken diese Angaben Herrn Dozent Dr. KARL MEISEL.

** Porzellantiegel werden angegriffen; die abgelöste Kieselsäure stört bei der Filtration der „Mikrofällung".

Wir verzichteten auf eine Bestimmung des p_H-Wertes und legten die Alkalität der Lösung in einer Weise fest, wie sie auch in der analytischen Praxis leicht reproduziert werden kann; und zwar wurden die Lösungen zunächst auf eine mittlere Farbe des Umschlagsgebietes von Neutralrot eingestellt und dann weiter mit soviel NH_3-Lösung versetzt, daß deren Überschuß der in Spalte 3 der Tab. 1 angegebenen Normalität entsprach. Beim Erhitzen während der Herstellung der Fällung ist ein gewisser NH_3-Verlust nicht zu vermeiden; zu seiner ungefähren Ermittelung wurde ein aliquoter Teil des Filtrates der Makrofällung mit 10^{-2} oder 10^{-3} n Salzsäure gegen Neutralrot titriert. Die so bei den Parallelbestimmungen erhaltenen Extremwerte sind in Spalte 4 verzeichnet; es ergab sich im allgemeinen eine Abnahme der NH_3-Konzentration um ½—1 Zehnerpotenz. Bei der Versuchsserie Nr. 6 unterblieb ein Zusatz von überschüssigem NH_3 ($p_H \sim 7$—8), bei Nr. 5 wurde entsprechend gegen Methylrot neutralisiert ($p_H \sim 5$—6). Bei diesen beiden Versuchsserien waren die Niederschläge dichter und körniger als die aus ammoniakalischer Lösung erhaltenen.

Tabelle 1. *„Löslichkeit" von Ammoniumscandiumtartrat.*

Vers. Serie Nr.	% Ammon.-tartrat	Normalität an NH_3 vor der Fällung	Normalität an NH_3 nach der Fällung	Löslichkeit μg Sc_2O_3 in 1 ml	F_m μg/ml
1	5	0,01	0,004—0,006	0,28	± 0,02
2	5	0,1	0,03 —0,05	0,26	± 0,01
3a	5	0,5	0,06	0,44	± 0,04
3b	5	0,5	0,15	1,0*	± 0,1
4	5	1,0	0,2—0,4	0,51	± 0,04
5	10	neutral gegen Methylrot		5,2	± 0,4
6	10	neutral gegen Neutralrot		0,22	± 0,02
7	10	0,01	0,001—0,003	0,22	± 0,02
8	10	0,1	0,01—0,04	0,24	± 0,02
9	20	0,05	0,001—0,01	0,25	± 0,02

* Das Fällungsgemisch war bei Nr. 3b im Gegensatz zu 3a nicht aufgekocht, sondern nur auf dem Wasserbade ohne Umschwenken digeriert worden. Die Lösung war augenscheinlich übersättigt (Nachfällung im Filtrat nach 3 Tagen). Bei weiteren, hier nicht wiedergegebenen Versuchen mit $\geqslant 0{,}5$ n NH_3 wurde noch stärkere Übersättigung beobachtet.

Als *Ergebnis* entnehmen wir der Tab. 1, daß die Löslichkeit im Gebiet vom Umschlagsintervall des Neutralrots bis zu 0,1 n überschüssigem NH_3 einen Minimalwert aufweist und sowohl im stärker sauren (Nr. 5) als auch stärker basischen Gebiet ($> 0{,}1$ n NH_3) ansteigt. Die Änderung der Ammoniumtartratkonzentration zwischen 5 und 20% hat keinen erkennbaren Einfluß; vermindert man sie auf 1—2%, so erhält man aber keine oder nur schleimige, unfiltrierbare Niederschläge. Die Werte der Tab. 1 stehen in gutem Einklang mit den auf anderem Wege ermittelten Daten von R. Bock[2].

Macht man die Lösung vor der Fällung 0,1 n an NH_3, was bei der *analytischen Anwendung* leicht mit genügender Genauigkeit möglich ist, so bleibt man sicher im Bereich des Löslichkeitsminimums. Dieses liegt mit $0{,}2_5$ mg Sc_2O_3/l so niedrig, daß die Tartratfällung besonders zur Abscheidung kleinster Sc-Mengen bei der Spurenbestimmung geeignet ist. Für diesen Zweck ist es auch belanglos, daß der Niederschlag entsprechend seiner oberflächenreichen gelartigen Struktur hartnäckig andere Metalle im Betrage einiger zehntel % seines Gewichtes mitreißt[2].

II. Die Bestimmung kleiner Scandiummengen.

(O. Steinhauser.)

a) durch oxydimetrische Titration von Ammoniumscandiumtartrat mit Cer(IV)-sulfat.

Damit die Tartratfällung zur Mikroscandiumbestimmung benutzbar wird, bedarf es noch einer Methode, kleine Mengen des Niederschlages zu messen. Nach verschiedenen Vorversuchen erwies sich eine Bestimmung des Weinsäuregehaltes der Fällung mit Cer(IV)-sulfat in Anlehnung an das für den Makromaßstab von Willard und Young[5] ausgearbeitete Verfahren als der geeignetste Weg, obwohl dabei mit einem empirischen Faktor gearbeitet werden muß. Da es sich als notwendig herausstellte, die von diesen Autoren benutzten Konzentrationsverhältnisse beizubehalten, mußte in sehr kleinem Volumen (0,1—1 ml) gearbeitet werden.

Bemerkungen zur Arbeitstechnik. Die Titrationen wurden in ~ 6 ml fassenden unten spitz zulaufenden *Titrierkelchen** ausgeführt; ihr oberer Rand war umgebörtelt, damit sie bequem ins Wasserbad gehängt werden konnten; am unteren spitzen Ende war ein kurzer Glasstab angeschmolzen, der zur standfesten Halterung des Gläschens in einen größeren Korkstopfen gesteckt werden konnte. Zur Dosierung der Maßflüssigkeiten dienten als *Mikrowägepipetten* kurze Glasröhrchen von etwa 0,2 ml Fassungsvermögen und 0.3—0,4 g Leergewicht, die am einen Ende eine kurze Verjüngung, am anderen eine 50 mm lange Kapillare von 0,2—0,3 mm Lumen trugen. Die Füllung und Entleerung erfolgt durch Ansaugen bzw. Blasen mit dem Munde über einen Schlauch und ein weiteres Glasrohr, in dem die Pipette mittels eines kurzen Gummistopfens befestigt wird. Das Gewicht der von der Kapillare freiwillig abfallenden Tropfen beträgt etwa 10 mg; kleinere Tropfen werden mit einem dünnen Glasstab, der auch zum Umrühren des Reaktionsgemisches benötigt wird, von der Mündung der Pipette abgestreift. Die Wägung der Pipetten muß möglichst kurz vor und nach jeder Entnahme erfolgen. — Sehr wesentlich für die Ausführung von Mikrobestimmungen mit Cer(IV)-sulfat ist peinliche *Fernhaltung von Staub* und Verwendung reinster Reagenzien. Nötigenfalls sind insbesondere die erforderlichen Mengen an Schwefelsäure und Wasser nochmals zu destillieren.

Arbeitsvorschrift für die Bestimmung von ~ 5—100 μg Sc_2O_3 bei Abwesenheit anderer Metalle. Die schwach saure oder neutrale Scandium-

* Ähnlich den von B. Ormont[6] vorgeschlagenen.

chlorid-, -nitrat- oder -sulfatlösung wird in einem Zentrifugenglas* mit starker Ammoniumtartratlösung versetzt, bis die Mischung an diesem Salz etwa 10%ig ist. Das Volumen soll je nach Sc-Menge 1—5 ml betragen. Dann neutralisiert man vorsichtig zuerst mit ~ 10 n, dann mit verdünnter NH_3-Lösung, die man aus einer Mikropipette zufügt, bis Neutralrot eine mittlere Färbung angenommen hat, und gibt noch so viel NH_3 zu, daß die Lösung daran 0,05—0,1 n ist. Man hängt dann das Glas in ein siedendes Wasserbad. Unter gelegentlichem Umschwenken verfolgt man die Bildung des Niederschlages. Ist er gut ausgeflockt und die überstehende Lösung blank, so läßt man im Wasserbade erkalten. Bildet sich keine sichtbare oder nur eine feinteilige Fällung, so beläßt man die Mischung 2—3 Std unter gelegentlicher Ergänzung des verdampfenden NH_3 im siedenden Wasserbade, ehe man darin abkühlen läßt. In jedem Falle filtriert man erst am nächsten Tage durch eine kleine Glasfritte G 4 von Schott, indem man den Inhalt des Zentrifugenglases durch eine 2mal rechtwinklig gebogene Capillare, die mit einem Gummistopfen auf die Fritte aufgesetzt ist, absaugt. Man wäscht sorgfältig mit 20—30 ml 10%iger Ammoniumsulfatlösung (vgl. S. 64) von Raumtemperatur, die 0,1 n an NH_3 ist. Nachdem man das Ablaufrohr der Fritte sorgfältig abgespült hat, löst man den Niederschlag in 1,1 ml $^3/_4$ n Schwefelsäure, die man zuvor in dem Zentrifugenglas auf etwa 90° erwärmt hat und dann durch die Capillare und die Fritte in einen darunter gestellten Titrierkelch saugt**. Man spült 2mal mit je 0,4 ml Wasser nach.

Die Lösung wird nunmehr bis auf 0,05—0,1 ml eingeengt, indem man das Kelchgläschen des Staubschutzes halber in einen auf 120° gehaltenen Trockenschrank stellt. Zur Oxydation der Weinsäure verwendet man eine ~ 0,03 n Cer(IV)-sulfatlösung (hergestellt nach Furman[7]), die ~ 2 n an freier H_2SO_4 ist und die gegen eine frische 0,03 n Lösung von Mohrschem Salz eingestellt wird***. (Indikator: 1/400 m Ferroinlösung; bei allen Titrationen möglichst gleiche Menge verwenden, für ~ 0,5 ml Lösungsvolumen 2—3 mg.) Zu der Scandiumtartratlösung im Titrierkelch gibt man aus einer Mikrowägepipette einen Überschuß der Cerlösung, deren Menge so bemessen wird, daß nach beendeter Oxydation in der Mischung die Cer(IV)-Konzentration nicht unter 0,003 n sinkt. Durch Drehen des Kelchglases in schräger Lage mischt man die Flüssigkeit, benetzt dabei die Wandung bis zur alten Höhe und spült diese mit wenig Wasser aus

* Man kann auch in einem Mikrofilterbecher nach Emich arbeiten; doch ist dann das Erhitzen und Auswaschen der Fällung weniger bequem möglich

** Ein eventuelles Verspritzen von Flüssigkeit während des Absaugens läßt sich vermeiden, wenn man einen Glasstab in den Titrierkelch stellt, der durch das Ablaufrohr der Fritte bis an deren Boden reicht.

*** Eine Einstellung gegen Natriumoxalat oder Cyanoferrat(II) mit elektrometrischer Indizierung ergab praktisch identische Werte.

einer Mikropipette ab. Dann hängt man den Titrierkelch für 35 min in ein Wasserbad von 95—97° und bedeckt ihn zum Schutz vor Staub mit einem umgekehrten Trichter. Anschließend läßt man das Kelchgläschen in einem kleinen, bedeckten Becherglase abkühlen. Nach Zugabe des Indikators titriert man schließlich den Cer-Überschuß mit 0,03 n Lösung von Mohrschem Salz zurück. Die Berechnung erfolgt unter der Annahme, daß der Niederschlag auf 1 g-Atom Sc 1 Mol Weinsäure enthält und daß zur Oxydation von 1 Mol Weinsäure 7,3 val Cer(IV) verbraucht werden.

Belegversuche. 1. Zur Kontrolle der *Weinsäureoxydation mit Cer(IV)-sulfat* wurden variable Mengen reinsten Kaliumhydrogentartrats* nach dem zweiten Teil der obigen Arbeitsvorschrift behandelt. Bei Anwendung von Mengen, die 3—200 μg Weinsäure entsprachen, erhielten vier Beobachter übereinstimmend einen Verbrauch von 7,3 Oxydationsäquivalenten je Mol Weinsäure im Einklang mit Willard und Young[5], die im Makromaßstab einen Wert von 7,2 ermittelten. Bei einer Serie von 40 Versuchen mit 3—10 μg Weinsäure erhielt Steinhauser Werte mit einer maximalen Abweichung vom Mittelwert von $\pm$ 10%, während der mittlere Fehler der Einzelmessung sich zu $\pm$ 4% ergab; bei 24 Versuchen mit 10—200 μg Weinsäure betrug die maximale Abweichung $\pm$ 4%, die mittlere der Einzelmessung $\pm$ 2%. Dabei scheint ein leichter Gang in den Abweichungen zu liegen derart, daß bei 100—200 μg Weinsäure das Verhältnis von Cer : Weinsäure um etwa 2% kleiner ist als bei 5—10 μg. Ein systematischer Einfluß der Variation der Cer(IV)-Konzentration (bei Beginn der Oxydation 0,005—0,025 n, nach Beendigung der Oxydation 0,003—0,013 n), des Cer-Überschusses (20—400%) und der H_2SO_4Konzentration während der Oxydation (4—35 Gew.%) konnte innerhalb der angegebenen Grenzen nicht festgestellt werden. Erniedrigung der Oxydationstemperatur auf 90° gab bei größeren Schwankungen einen etwa 10% größeren Cerverbrauch. Bei sehr kleinen Weinsäuremengen (1—3 μg) wird die Methode unzuverlässig; der Fehler wächst und das Verhältnis Cer : Weinsäure steigt um etwa 20%, indem der bei höheren Weinsäuremengen nur angedeutete Gang unterhalb 3 μg Weinsäure plötzlich sehr groß wird.

2. Zur *Prüfung der gesamten Arbeitsvorschrift* ging man von Sc_2O_3-Mengen zwischen 5 und 110 μg aus, die man in Form von Sc-chlorid- oder -sulfatlösungen bekannten Gehaltes einwog. Diese Mengen entsprechen, falls die Ammoniumscandiumtartratfällung auf 1 Sc 1 Tartratrest enthält, etwa 10—240 μg Weinsäure, also dem Bereich, in dem die Bestimmung der letzteren mit einem Fehler von $\pm$ 2% möglich ist. Die Abweichungen der nach der Arbeitsvorschrift ermittelten Sc-Mengen gegenüber den Einwaagen lagen aber bedeutend höher, und zwar fanden vier Beobachter bei insgesamt 75 Versuchen eine mittlere Abweichung der Einzelmessung von 11% bei 5—25 μg Sc_2O_3 und von 7% bei 30—110 μg Sc_2O_3. Dabei waren bei den kleineren Einwaagen die positiven Fehler deutlich bevorzugt. Die Ursache dieser Fehler kann nur auf einen wechselnden Tartratgehalt der Ammoniumscandiumtartratfällung zurückgeführt werden. In der Hoffnung, genaueren Einblick in die obwaltenden Verhältnisse zu gewinnen, wurde in 11 Versuchsserien der Auswaschvorgang genauer studiert. Für jede Serie wurden in 6—8 Einzelversuchen je 10 μg Sc_2O_3 nach der obigen Vorschrift gefällt und dann mit verschiedenen Mengen einer bestimmten Waschflüssigkeit ausgewaschen. Es ergab sich, daß beim Waschen mit destilliertem Wasser schon nach Verwendung von 6—7 ml die titrimetrische Bestimmung des Weinsäuregehaltes der gewaschenen

* In Anlehnung an Carpenter und Mack[8] aus K_2CO_3 und Weinsäure p. a. bereitet, 3mal umkrystallisiert, bei 100—105° gewichtskonstant getrocknet.

Fällung Minusfehler von 10—20% ergab, z. T. wohl wegen der bereits S. 59 erwähnten hydrolytischen Abspaltung von Weinsäure, darüber hinaus aber wohl infolge von Auflösung oder Peptisation des Niederschlages. Beim Auswaschen mit 6—7 ml 0,1 oder 0,01 n NH_3-Lösung enthielt der Niederschlag merkwürdigerweise noch 20—40% Weinsäure zu viel. Die günstigsten Ergebnisse erzielte man mit schwach ammoniakalischer $(NH_4)_2SO_4$-Lösung, bei deren Verwendung keine systematischen Unterschiede mehr auftraten, wenn man mit 6, 12 oder 24 ml auswusch. Aber es blieb eine gewisse Streuung übrig, wie sie in der obigen Angabe der mittleren Fehler zum Ausdruck kommt. Ob es sich um hartnäckige Adsorption oder um nicht-stöchiometrische Zusammensetzung der Fällung handelt (vgl. S. 59), läßt sich nicht sicher entscheiden. Mit beiden Auffassungen sind auch gelegentliche Beobachtungen verträglich, wonach zufällig sehr feinteilig ausgefallene Niederschläge, wenn man sie nicht über Nacht unter der Mutterlauge altern ließ, einen besonders großen Weinsäureüberschuß enthielten.

b) Versuche zur Mikro-Scandium-Bestimmung auf anderen Wegen.

Der violette Farbton alkalischer *Chinalizarin*lösungen ändert sich auf Zusatz sehr verdünnter Sc-Lösungen langsam nach Blau [9]. Abgesehen von der geringen Geschwindigkeit gleicht die Erscheinung der durch Be oder Mg hervorgerufenen weitgehend. Versuche, hierauf eine colorimetrische Bestimmung kleinster Sc-Mengen aufzubauen, scheiterten, weil die Geschwindigkeit der Farbänderung in unkontrollierbarer Weise von Fall zu Fall schwankt und weil bei wechselnder Vorbehandlung der Lösungen sowie bei Gegenwart kleinster Mengen von Fremdsalzen oft abweichende, nicht vergleichbare Farbtöne entstehen.

Scandium wird durch *Oxychinolin* in neutraler [2], alkalischer und natronalkalischer tartrathaltiger Lösung gefällt, wobei die letzteren Bedingungen den Vorteil bieten, daß kein freies Oxin mitfällt. In 5 ml geben 1—2 μg Sc_2O_3 bei 70° noch einen sichtbaren Niederschlag. Es gelang aber nicht, diese Fällung unter colorimetrischer Ermittlung ihres Oxingehaltes als Mikro-Scandium-Bestimmung zu verwerten, weil der Niederschlag beim Auswaschen peptisiert wird, ehe das freie Oxin vollständig entfernt ist. Extraktion des freien Oxins aus dem Fällungsgemisch mit Äther führte das Sc-Oxinat unter Hydrolyse vollständig in Hydroxyd über. Auch eine indirekte Bestimmung durch Ermittelung der Oxinabnahme der Reagenslösung bei der Fällung gelingt nicht, weil bei der Fällungstemperatur Oxin aus der alkalischen Lösung flüchtig geht.

Chlorid-Titration. Da die völlige Isolierung des Scandiums von allen Fremdmetallen möglich ist, wurde noch folgender unspezifische Weg zur Bestimmung kleiner Mengen dieses Elementes geprüft. Während beim Eintrocknen reiner $ScCl_3$-Lösungen bei erhöhter Temperatur basische Produkte entstehen, gelang es, Präparate mit dem stöchiometrischen Verhältnis Sc:Cl = 1:3 zu erhalten, wenn man das Eindunsten zum Schluß im Vakuumexsiccator bei Raumtemperatur über P_2O_5 und NaOH vornahm. Bei Lösungen von $ScBr_3$ ist dies wegen dessen größerer Löslichkeit und leichteren Oxydierbarkeit nicht mehr möglich. Es zeigte sich ferner, daß man nach einiger Übung 1,5—15 μg Chlorid-Ion (entsprechend 1—10 μg Sc_2O_3) in $5 \cdot 10^{-4}$ n Lösung mit 0,01 n $AgNO_3$-Lösung bei Verwendung des von Kolthoff [10] vorgeschlagenen Dichlor(R)-fluoresceins als Adsorptionsindikator titrimetrisch auf einige Zehntel μg genau bestimmen kann. Dabei erwies es sich als nützlich, den Indikator erst nach Zugabe von etwas $AgNO_3$-Lösung zuzusetzen. Bei der Ausführung der Titrationen bedienten wir uns der beschriebenen Titrierkelche und Mikrowägepipetten. Diese Chloridtitration ist vielleicht etwas

genauer als die oxydimetrische Bestimmung über das Ammoniumscandiumtartrat; wir haben aber erstere nicht weiter verfolgt, weil mit der Tartratfällung der Vorteil einer weitgehenden Spezifität verbunden ist.

III. Die Isolierung des Scandiums.

(E. Hohmann.)

Nach geeignetem Aufschluß und Fällung mit H_2S aus saurer Lösung gelangt der Sc-Gehalt des Ausgangsmaterials vollständig in die Gruppenfällung mit NH_3-Lösung. Beträgt der Sc-Gehalt wenigstens etwa 1% der Menge dieses Niederschlages, so kann man aus dessen salzsaurer Lösung unmittelbar Ammoniumscandiumtartrat ausfällen. Dieses enthält außer geringen Verunreinigungen von Al, Fe, Th usw. nur die Hauptmenge der vorhandenen Yttererden, von denen das Sc durch Ausäthern als Rhodanid[2] (vgl. die Arbeitsvorschrift auf S. 68) befreit werden kann. Das aus der Ätherschicht gewonnene Scandium wird zweckmäßig nochmals als Tartrat gefällt und entweder zum Oxyd verglüht und gewogen oder nach Abschnitt II mit Cer(IV)-sulfat titriert.

Ist der Sc-Gehalt geringer, so ist dieser Weg meist nicht mehr gangbar, weil zum Lösen des großen Überschusses an anderen Elementen der NH_3-Gruppe ein gewisses Mindestvolumen erforderlich ist und weil die in diesem Volumen bei der Tartratfällung gelöst bleibende Sc-Menge ($0{,}2_5$ mg Sc_2O_3/l) bei der Spurenbestimmung einen nicht mehr tragbaren Verlust bedeutet. Außerdem verzögern andere Metalle in Konzentrationen von einigen g/l die Tartratfällung. Man muß dann entweder so vorgehen, daß man erst die mengenmäßig überwiegenden Elemente der NH_3-Gruppe abtrennt und dann den obigen Weg einschlägt (siehe Abschnitt a) oder daß man mit Yttrium als Spurenfänger arbeitet (siehe Abschnitt b).

a) Arbeitsweise ohne Spurenfänger.

Aus der salzsauren Lösung der NH_3-Gruppenfällung kann man große Überschüsse an Fe (und Ga) nach Rothe ausäthern[2], solche an Al durch Sättigen der wäßrigen Lösung mit HCl-Gas bei 0° als $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$ abtrennen[4]; bei der letztgenannten Operation werden auch Cerit- und Yttererden sowie Chrom(III) zum Teil abgeschieden, wenn sie in genügender Konzentration vorliegen. Schließt man dann eine Ausätherung* aus konzentrierter NH_4SCN-Lösung (Arbeitsvorschrift S. 68) an, so enthält die Ätherschicht von den Elementen der NH_3-Gruppe nur noch praktisch das gesamte Be und erhebliche Anteile der ursprünglichen Gehalte an Ti, Zr, Hf, In, V und U. Sofern diese Mengen in der Endlösung

* Anwesende Phosphorsäure ist vorher zu entfernen, entweder durch alkalischen Aufschluß oder z. B. als Zr-Phosphat aus stark salzsaurer Lösung.

den Sc-Betrag nicht um etwa das 100—1000fache übersteigen*, kann nunmehr die Ammoniumscandiumtartratfällung aus entsprechend kleinem Volumen durchgeführt und anschließend mit Cer(IV)-sulfat titriert werden.

Von den Elementen, die das Sc bei diesem Arbeitsgang am hartnäckigsten begleiten, ist am ehesten eine Störung durch das relativ verbreitete *Titan* zu erwarten. Enthält die zu untersuchende Probe viel davon, so ist es zweckmäßig, das Titan nach dem Aufschluß durch Hydrolyse aus schwefelsaurer Lösung zu entfernen und zur Sicherheit umzufällen. Die geringen Mengen, die sich der Fällung entziehen, stören dann keinesfalls. Nach Versuchen von E. Bock lassen sich nach der Vorschrift S. 62 30—110 μg Sc_2O_3 bei Gegenwart von 1—5 mg TiO_2 (angewandt als kalt bereitete Lösung von $(NH_4)_2$ $TiCl_6$ in Salzsäure) aus 2 ml mit kaum verringerter Genauigkeit als Tartrat fällen; mittlerer Fehler des Einzelwertes (nach 10 Versuchen): $\pm$ 11%. Die Sc-Fällung erfolgt nur etwas langsamer (während $\sim$ 1 std. Erhitzen im Wasserbade). Enthält die Lösung mehr als 6 mg TiO_2 je 2 ml, so fällt auch Titan mit. — Die Fällung des Titans als $(NH_4)_2TiCl_6$ [11] ist zur Abtrennung von Sc nicht geeignet, da der Niederschlag erhebliche Mengen Sc mitreißt, wie die folgenden, von E. Bock durchgeführten Versuche zeigen. Die Fällung des Titans erfolgte jeweils aus 100 ml:

Angewandt		Mitgerissenes Sc_2O_3 in Prozent des angewandten
TiO_2	Sc_2O_3	
200 mg	191 μg	58
200 mg	180 μg	40
100 mg	79 mg	5,6

Ist ein *Zirkon*erz auf Sc-Spuren zu prüfen, so ist es zweckmäßig, vor dem Ausäthern des Sc-Rhodanids die Hauptmenge des Zirkons aus 25%iger Salzsäure als $ZrOCl_2 \cdot 8\,H_2O$ abzuscheiden [12]; dabei wird praktisch kein Sc mitgerissen [4].

b) Arbeitsweise mit Yttrium als Spurenfänger.

Läßt man aus einer Lösung gemeinsam 2 Stoffe krystallisieren, die miteinander Mischkrystalle bilden, so reichert sich im Normalfalle die schwerer lösliche Komponente im Bodenkörper an, wenn man die Mischung nur teilweise zur Krystallisation bringt. Will man eine Spurenkomponente gemeinsam mit einem Spurenfänger in Form von Mischkrystallen fällen, so muß also die gefällte Verbindung des Spurenfängers *leichter* löslich sein als die der Mikrokomponente. Dabei ist es nicht notwendig, daß der Spurenfänger selbst vollständig ausgefällt wird. Dieses vielfältig anwendbare Prinzip ist selten bei der Auswahl eines Spurenfängers herangezogen worden; bei den in der Praxis üblichen Fällen handelt es sich vielmehr meist um die Ausnutzung der Adsorptionsfähigkeit und kolloidchemischer Wirkungen des Spurenfängers.

Gelegentliche Beobachtungen schienen uns dafür zu sprechen, daß die mittels Tartrat und NH_3 erhältliche Fällung der Yttererden leichter lös-

* Infolge von Hydrolyse etwa ausfallendes Titan ist nach S. 69 zu entfernen.

lich sei als die entsprechende Sc-Verbindung. Es lag ferner nahe anzunehmen, daß diese Fällungen miteinander Mischkrystalle bilden. Gemäß der obigen Überlegung prüften wir deshalb, ob bei der Tartratfällung Yttererden als Spurenfänger für Scandium brauchbar sind. Dieser Weg hätte den Vorteil, daß die Fällung bei Gegenwart aller Elemente der NH_3-Gruppe und vieler anderer Metalle, die in ammoniakalischer Tartratlösung nicht fällbar sind, durchgeführt werden könnte. Aus der gemeinsamen Sc-Y-Fällung läßt sich selbst ein großer Y-Überschuß leicht durch Ausäthern des Sc als Rhodanid abtrennen.

Um den Versuchen klare Verhältnisse zugrunde zu legen, verwandten wir ein gereinigtes Y_2O_3, das nur noch 2% Er_2O_3 und Ho_2O_3 enthielt. Versetzt man eine schwach salzsaure Lösung von 50 mg Y_2O_3 in 100 ml mit 10—20 g Ammoniumtartrat, so fällt auf Zugabe von NH_3-Lösung ein flockiger Niederschlag, der der Sc-Fällung in seinem Verhalten weitgehend gleicht. Die Fällung des Yttriums erfolgt aber erst bei etwas höherem p_H-Wert und bedarf zu ihrer Vervollständigung eines 0,5 n Überschusses an NH_3, nachdem Neutralrot nach Orange umgeschlagen ist*. Fällungen, die 10 min im siedenden Wasserbade behandelt und noch warm filtriert wurden, waren unvollständig. Nach 12stündigem Stehen bei Raumtemperatur war die Abscheidung quantitativ. Durch Fremdsalzüberschüsse kann auch bei letzterer Arbeitsweise ein erheblicher Teil des Yttriums in Lösung gehalten werden (vgl. Tab. 2), was aber seine Anwendung als Spurenfänger grundsätzlich nicht beeinträchtigt.

Für die Sc-Bestimmung durch Mitfällung mit Y bewährte sich folgende *Arbeitsvorschrift:*

1. *Konzentrationsfällung.* Die schwach salz-, salpeter- oder schwefelsaure Lösung, die neben wenigstens $\sim 30\,\mu g$ Sc_2O_3 höchstens die aus Tab. 2 ersichtlichen Mengen anderer Elemente (in Summe ~ 1 g Oxyde) in ~ 50 ml enthalten soll, wird mit YCl_3-Lösung entsprechend 50 mg Y_2O_3 und 20 g Ammoniumtartrat versetzt; dann neutralisiert man bis zum eben deutlichen Umschlag von Neutralrot mit NH_3-Lösung und setzt davon soviel im Überschuß zu, daß die Mischung nach Auffüllen mit H_2O auf ~ 100 ml 0,5—1 n an NH_3 ist. Man erhitzt kurz zum Sieden, hängt das Becherglas mit dem Fällungsgemisch für 30 min in ein siedendes Wasserbad ein und läßt dann an der Luft abkühlen. Je nach Art und Menge der Begleitelemente entsteht der Niederschlag schon beim Zusatz von NH_3 oder erst beim Erhitzen; unter Umständen löst sich ein schon gebildeter Niederschlag bei weiterem Erhitzen wieder, tritt dann aber beim Abkühlen erneut auf. Frühestens nach 24stündigem Stehen

* Der angegebene NH_3-Überschuß bedeutet hier und im folgenden bei den Y-Fällungen die NH_3-Menge, die *nach vollständigem* Umschlag des Neutralrots zugegeben wurde, während sich die Angaben bei den reinen Sc-Fällungen auf die mit Neutralrot auf eine *mittlere Umschlagsfarbe* eingestellten Lösungen beziehen.

bei Raumtemperatur filtriert man durch Blaubandfilter und wäscht mit 100—150 ml einer an NH_3 0,3—0,5 n 3,5%igen Ammoniumtartratlösung von Raumtemperatur aus. Filter und Niederschlag werden verascht.

2. *Yttriumabtrennung* nach R. Bock[2]. Die hierzu benötigten Reagenzien müssen von besonders hoher Reinheit sein (Blindprobe!). Das nach 1. erhaltene Oxyd, das oft grau aussieht, wird in konzentrierter Salzsäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade zum fast trockenen Krystallbrei eingedampft. Unter Verwendung von 30 ml 0,5 n Salzsäure löst man den Rückstand und überführt ihn vollständig in einen Schüttelzylinder[2]. Nach Zugabe von 26,5 g NH_4SCN schüttelt man mit 50 ml peroxydfreiem[13] Äthyläther aus und saugt[2] diesen soweit wie möglich in einen Scheidetrichter. Nach Zugabe von 2 ml 2 n Salzsäure schüttelt man die wäßrige Lösung nochmals mit 25 ml Äther und wiederholt diese Operation. Die vereinigten Ätherportionen werden 3mal mit je 10 ml einer Lösung ausgeschüttelt, die durch Auflösen von 53 g NH_4SCN in 60 ml 0,1 n Salzsäure bereitet wurde. Die ätherische Lösung enthält dann sicher weniger als 10^{-4}% des angewandten Yttriums, aber das Scandium fast vollständig; ein kleiner Anteil (~ 3%) des letzteren geht mit den Wasserschichten verloren. Die ätherische Lösung wird quantitativ in ein Becherglas übergeführt und unter Zusatz von wenig verdünnter Salzsäure abgedampft, der Rückstand auf dem Wasserbade bei aufgelegtem Uhrglase zunächst vorsichtig tropfenweise mit konzentrierter Salpetersäure versetzt und dann mit einigen ml konzentrierter Salpetersäure gekocht bis zur Zerstörung der Zersetzungsprodukte der Rhodanwasserstoffsäure. Dann vertreibt man die überschüssige Salpetersäure, überführt in eine kleine Kasserolle (10 ml) und raucht auf dem Sandbade die entstandene Schwefelsäure fast vollständig ab. Nach 2maligem Abdampfen mit je 2—3 ml Königswasser nimmt man mit wenigen Tropfen verdünnter Salzsäure auf und filtriert durch ein kleines Filter unter Nachspülen mit einer wäßrigen Lösung von 0,4 g Ammoniumtartrat* in ein Zentrifugenglas, in dem aus einem Volumen von 4 ml* die Ammoniumscandiumtartratfällung nach S. 62 erfolgt.

Anmerkungen zur Arbeitsvorschrift. Größere Eisenmengen und Titan können stören (vgl. auch weiter unten), weil der Ammoniumyttriumtartratniederschlag von beiden Elementen kleine Anteile mitreißt, die dann beim Ausäthern des Rhodanids das Sc teilweise begleiten. Das *Eisen* kann man aber in der Wasserschicht zurückhalten, wenn man vor dem Ausäthern die wäßrige, rhodanidhaltige Lösung 24 Std stehen läßt oder kurz erwärmt, wobei das rote Eisen(III)-rhodanid unter Gelbfärbung der Lösung in nicht mit Äther extrahierbares Eisen(II)-salz übergeht. Sehr große Eisenmengen werden zweckmäßig vor der Ammoniumyttriumtartratfällung durch Ausäthern aus 6 n Salzsäure entfernt. — Nennenswerte *Titan*mengen, die bis in die Endlösung mitgeschleppt worden sind, können sich dadurch

* Bei Sc_2O_3-Mengen über 200 μg oder unter 30 μg sind die Ammoniumtartratmenge und das Volumen entsprechend zu ändern.

bemerkbar machen, daß beim Aufnehmen des Rückstandes, der nach Zerstörung der Rhodanidzersetzungsprodukte mit HNO_3 verbleibt, eine Trübung auftritt. Da diese hartnäckig durch das Filter läuft, löst man sie mit einigen Tropfen H_2SO_4 unter Erhitzung bis zum Rauchen, verdünnt auf das 20fache und scheidet das Titan durch Kochen unter Zusatz von schwefliger Säure ab. Das Filtrat wird fast zur Trockne gebracht und kann dann ohne Störung wie oben weiter behandelt werden.

IV. Beleganalysen.

Nach der Arbeitsvorschrift S. 67/68 wurden einige Sc-Bestimmungen in reinen Lösungen sowie unter Zusatz großer Überschüsse anderer Elemente, die in Form ihrer Chloridlösungen zugefügt wurden, ausgeführt;

Tabelle 2. *Mitfällung von Scandium durch Ammoniumyttriumtartrat.* (E. Hohmann.)
Angewandt je Versuch 49,7 mg Y_2O_3; Fällungsvolumen 100 ml; Ammoniumtartratkonzentration bei Nr. 1—6 10%, bei Nr. 7—26 20%.

Vers. Nr.	NH_3-Überschuß	Zusatz in mg	Auswaage mg Y_2O_3	μg Sc_2O_3	
				angewandt	gefunden
1	0,5 n	—	nicht bestimmt	46	40
2	0,2 n	—		46	38
3	0,2 n	—		29	22
4	0,2 n	—		29	21
5	0,2 n	—		10	3!
6	0,2 n	100 Fe_2O_3	48,9	40	46
7	0,5 n	100 „	49,5	40	41
8	0,5 n	100 „	48,0	29	34
9	0,5 n	100 „	49,8	10	13
10	1,0 n	200 „	45,5	29	31
11	1,0 n	300 „	46,9	29	31
12	1,0 n	400 „	47,8	29	25
13	1,5 n	500 „	49,2	29	23
14	1,5 n	700 „	49,3	29	23
15	1,5 n	1000 „	47,6	29	7!
16	1,5 n	1000 „	47,7	40	21!
17	0,5 n	200 MnO	44,7	29	20
18	0,5 n	300 „	46,3	29	19
19	0,5 n	500 „	44,7	40	20!
20	0,5 n	50 TiO_2	46,6	29	11!
21	0,5 n	100 „	47,7	40	31
22	0,5 n	200 MgO	50,2*	40	31
23	0,5 n	200 CaO	160*	40	30
24	0,5 n	500 Al_2O_3	45,7	40	30
25	1 n	**	42,5	40	31
26	1 n	***	41,1	0	0

* Mg- bzw. Ca-haltig.

** 400 Fe_2O_3, 300 Al_2O_3, 100 MnO, 90 CaO, 80 MgO, 30 TiO_2.

*** Wie Fußnote ** und zusätzlich je 2 mg CuO, CdO, ZnO, PbO, Ga_2O_3, GeO_2, SnO_2, Nb_2O_5, Cr_2O_3, V_2O_3, MoO_3, NiO.

dabei wurden geringe Variationen im Ammoniumtartratgehalt und im NH_3-Überschuß vorgenommen (vgl. Tab. 2). Während die größten angewandten Eisen- und Manganmengen, unter Umständen auch Titan (Versuche Nr. 15, 16, 19, 20) zu erheblichen Minusfehlern führen, werden Sc_2O_3-Mengen von 30—40 μg im allgemeinen mit einem Defizit von 20% wiedergefunden; nur bei geringeren Eisenzusätzen werden positive Abweichungen von etwa gleicher Größe beobachtet. Diese Fehler dürften für die Spurenbestimmung eines so schwierig zu erfassenden Elementes tragbar sein. Das Yttrium erweist sich als wirksamer Spurenfänger, denn in dem angewandten Fällungsvolumen von 100 ml würden bei Abwesenheit von Y 25 μg Sc_2O_3 als Tartrat gelöst bleiben.

Im einzelnen ist zu den Versuchen der Tab. 2 noch folgendes zu bemerken: Die Versuche mit Fe-Zusatz wurden unter Reduktion des Eisens in der rhodanidhaltigen Lösung durchgeführt wie soeben beschrieben. Die Versuche 20 und 21 wurden ohne die zusätzliche, unter „Anmerkungen" erwähnte Ti-Abscheidung vorgenommen. In Gegenwart von Mn wird die Lösung bei der Y-Tartratfällung auf NH_3-Zusatz zuerst gelb und im Verlaufe des 24stündigen Stehens von oben beginnend immer dunkler und schließlich undurchsichtig schwarz. Die schwarze Verbindung geht glatt durch das Filter, der ausgewaschene Niederschlag sieht ganz blaß rosa, das geglühte Oxyd braun aus. Die augenscheinlich mitgerissene Mn-Menge wird aber beim Ausäthern des Rhodanids so weitgehend abgetrennt, daß die Mikrofällung des Sc-Tartrats ungestört verläuft. Bei Gegenwart von 500 mg Al_2O_3 (Versuch Nr. 24) erfolgte die Y-Tartratfällung erst beim Abkühlen, ohne daß das Ergebnis beeinträchtigt wurde. — Bei der Mehrzahl der Versuche wurde das Gewicht der zum Oxyd verglühten Ammoniumyttriumtartratfällung bestimmt; es zeigte sich, daß das Y nur selten vollständig gefällt wurde.

Tab. 3 bringt die Ergebnisse einiger nach diesem Verfahren durchgeführten Sc-Bestimmungen in Mineralien und Kohlenaschen. Die Kohle der Rudolfgrube in Neurode im Eulengebirge (13. Flöz der 5. Sohle) mit einem Aschengehalt von 4,25% wurde ausgewählt, weil V. M. Goldschmidt[14] in einer Kohle der gleichen Grube eine besonders starke Anreicherung der Seltenen Erden (0,3% der Asche) und E. Thilo[14] in der Asche einer Kohle der Nachbargrube 0,01% Sc_2O_3 gefunden hatten. Unser Wert liegt niedriger und deckt sich mit dem Gehalt eines Flugstaubes aus der Cottrell-Entstaubungsanlage eines Kraftwerkes, das mit Ruhrkohle betrieben wurde. Entsprechend den Befunden von V. M. Goldschmidt[14] erwies sich der Gehalt des Flugstaubes einer Braunkohlenfeuerungsanlage als wesentlich geringer. Der Versuch 4, bei dem einer gleichen Einwaage dieses armen Flugstaubes eine bekannte Sc_2O_3-Menge zugesetzt wurde, beweist noch einmal die Brauchbarkeit des beschriebenen Verfahrens. Die untersuchten Wolframitproben und eine bei der technischen Ferrowolframgewinnung angefallene Schlacke erwiesen sich als Sc-arm im Vergleich zu den meist 0,1—0,2% Sc_2O_3 enthaltenden Wolframiten von Zinnwald und Sadisdorf[14].

Zur Ausführung der Analysen sei noch folgendes bemerkt: Kohlenaschen und -flugstaube: 2 g mit 10 ml H_2O, 4 ml 60%iger Perchlorsäure und 15 ml 40%iger

Tabelle 3. *Scandiumbestimmungen in einigen Mineralien, Kohlenaschen usw.**

Art der Probe	Einwaage** in g	Sc_2O_3 gefunden	
		µg	%
1. Kohlenasche, Neurode . .	2,0	65	0,003
2. Flugstaub, Steinkohlenfeuerung	1,53	48	0,003
3. Flugstaub, Braunkohlenfeuerung	1,77	8	0,0005
4. Flugstaub, Braunkohlenfeuerung	1,77 + 30 µg Sc_2O_3	36	—
5. Wolframit v. Schlaggenwald	1,0	129	0,013
6. Wolframit v. Pechtelsgrün	2,0	40	0,002
7. Wolframit v. Ehrenfriedersdorf	2,2	114	0,005
8. Wolframitschlacke . . .	2,5	69	0,003
9. Keilhauit	2,5	195	0,008

* Analysen Nr. 1—4 von E. Hohmann, Nr. 5—9 von P. Borchers.

** Die Einwaagen der Kohlenaschen und -flugstaube beziehen sich auf gewichtskonstant geglühte Substanz.

Flußsäure unter nachträglicher Zugabe von 3 × 10 ml Flußsäure aufgeschlossen. Rückstand 3mal mit je 4 ml 60%iger Perchlorsäure und 10 ml H_2O zur Trockne gebracht; vollständige Entfernung des Fluors ist wichtig. Dann mit 5 ml konz. Salzsäure und 25 ml H_2O aufgenommen, Lösung mit YCl_3 versetzt und nach S. 67/68 behandelt. — Wolframite: NaOH-Aufschluß im Ni-Tiegel mit H_2O ausgelaugt, filtriert*, Rückstand in HNO_3 gelöst, zur Trockne gebracht und mit HNO_3 abgeraucht (Verwendung von HNO_3 an Stelle von Salzsäure, um mit der Kieselsäure auch Niob- und Tantalsäure vollständig abzuscheiden). Mit verd. Salpetersäure aufgenommen, filtriert, Filtrat zur Trockne gebracht, mit 6 n Salzsäure aufgenommen und mit Äther vom reichlich vorhandenen Fe befreit. Wäßrige Lösung stark eingeengt, auf 40 ml verdünnt, anschließend Y-Tartratfällung nach S. 67/68. — Eine als „Keilhauit aus Norwegen" bezeichnete Probe (braunes Pulver) enthielt 33% TiO_2 neben 30% SiO_2, 25% CaO, 2% Fe_2O_3, 6% Al_2O_3 und 0,15% Yttererden. Sie wurde wegen ihres hohen Titangehaltes, der die Sc-Bestimmung erschwert, zur Untersuchung ausgewählt. Aufschluß mit $Na_2S_2O_7$, Abscheidung des Ti durch Hydrolyse [15], Fällung mit NH_3, Lösen des Niederschlages in Salzsäure und Entfernung des SiO_2-Restes, Filtrat mit YCl_3 versetzt und nach S. 67/68 weiter behandelt.

Literatur.

[1]Kurzer Vorbericht in: Naturforschung u. Medizin in Deutschland 1939—46 (FIAT-Review) **29**, 29 (1948). — [2] Fischer, W., u. R. Bock: Z. anorg. Chem. **249**, 146 (1942); vgl. besonders Kap. III, VII u. Tab. 14. — [3] Meyer, R. J., u. H. Goldenberg: Nernst-Festschrift, Halle 1912, S. 302. — Meyer, R. J.: Z. anorg. Chem. **86**, 267 (1914). — Meyer, R. J., u. O. Hauser: Die Analyse der Seltenen

* Das in einem Falle geprüfte Filtrat erwies sich als Sc-frei.

Erden, S. 43 u. 247 f. Stuttgart 1912. — [4] Fischer, W., J. Wernet u. M. Zumbusch-Pfisterer: Z. anorg. Chem. **258**, 157 (1949). — [5] Willard, H. H., u. Ph. Young: J. Amer. Chem. Soc. **52**, 132 (1930); vgl. diese Z. **83**, 204 (1931). — [6] Ormont B.: diese Z. **75**, 209 (1928) .— [7] Furman, N. H.: J. Amer. Chem. Soc. **50**, 755 (1928). — [8] Carpenter, D. C., u. G. L. Mack: J. Amer. Chem. Soc. **56**, 311 (1934). — [9] Beck, G.: Mikrochim. Acta **2**, 9 (1937); vgl. diese Z. **113**, 120 (1938). — [10] Vgl. Fajans, K.: Neuere maßanalytische Methoden, S. 210 (Bd. 33 der Sammlung W. Boettger, Die chemische Analyse, Stuttgart 1937). — [11] Seidel, W., u. W. Fischer: Z. anorg. Chem. **247**, 367 (1941). — [12] Fischer, W., u. M. Zumbusch: Z. anorg. Chem. **252**, 249 (1944). — [13] Rieche, A., u. R. Meister: Angew. Chem. **49**, 101 (1936). — [14] Vgl. Gmelins Handbuch der anorg. Chem., 8. Aufl., Syst. Nr. 39, Seltene Erden, S. 51—54. — [15] Vgl. Meyer, R. J., u. O. Hauser: Die Analyse der Seltenen Erden, S. 271 (Stuttgart 1912).

Prof. Dr. W. Fischer, Hannover, Callinstraße 46.

Aus dem Institut für anorganische und anlaytische Chemie
der vormaligen Deutschen Technischen Hochschule in Brünn.

Cerimetrische Bestimmung der Oxydationsstufen von Arsen, Antimon und Eisen nebeneinander*.

Von
R. Lang und I. Fürstenau.

(Eingegangen am 29. Dezember 1950.)

Für gleichgewichtschemische Untersuchungen benötigten wir ein Verfahren zur Bestimmung der Oxydationsstufen von Arsen, Antimon und Eisen nebeneinander. Als Aufgabe mit rein praktischer Zielsetzung begegnet man wohl kaum diesem Problem. Vermischt man Lösungen miteinander, die die erwähnten Elemente in verschiedenen Oxydationsstufen enthalten, so kommt es bei Zimmertemperatur zu keiner merklichen Veränderung der Oxydationswerte der einzelnen Stufen, da die Gleichgewichtseinstellung praktisch keine Fortschritte macht. Verhältnismäßig rasche Gleichgewichtseinstellung findet in heißer, konzentriert salzsaurer Lösung statt. Die erreichten Oxydationsgrade kann man durch rasches Abkühlen und Verdünnen fixieren und maßanalytisch bestimmen. Diese Bestimmungen haben sich auf cerimetrischem Wege einfach und genau gestalten lassen und sollen im Folgenden entwickelt und beschrieben werden.

1. Die cerimetrischen Verfahren zur Bestimmung von As(III) und Sb(III).

In *schwefelsaurer*, halogenidfreier Lösung titriert man As(III) am einfachsten nach K. Gleu[1] mit $Ce(SO_4)_2$-Lösung in Gegenwart einer Spur Osmiumtetroxyd als Katalysator und Ferroïn als Indikator. Wir prüften

* Herrn Prof. Dr. W. Geilmann zum 60. Geburtstag gewidmet.

das Verfahren unter Versuchsbedingungen, die bei den zu beschreibenden Methoden einzuhalten sind und stellten fest:

a) Das Titrationsergebnis ist unabhängig von der Menge des Katalysators. Ob man 3 Tropfen Osmiumtetroxydlösung (1 g OsO_4 in 1 l Wasser gelöst, das mit Schwefelsäure angesäuert ist) oder 5 ml dieser Lösung verwendet, ist ohne Belang.

b) Das Titrationsverfahren läßt sich auch anwenden, wenn in der schwefelsauren Arsenitlösung gefälltes Silberjodid suspendiert und gleichzeitig Silber-Ion vorhanden ist. Der Farbwechsel von Ferroïn büßt hierbei nichts an Schärfe ein.

c) Formaldehyd in beliebiger Menge ist auf das Verfahren ohne jeden Einfluß.

Sb(III) kann analog in schwefelsaurer Lösung nicht bestimmt werden. Wir kamen zu dem Ergebnis, daß die Titration von schwefelsauren, mit etwas Weinsäure, Osmiumtetroxyd und 2 Tropfen 0,01 n Ferroïnlösung versetzten Brechweinsteinlösungen zu einem Mehrverbrauch an $Ce(SO_4)_2$-Lösung führt. Die Größe des Mehrverbrauches hängt von der Weinsäurekonzentration ab. Wir erhielten bis um 0,35 ml 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung zu hohe Werte. Die gleichen Überwerte erhält man, wenn man schwefelsaure, Weinsäure enthaltende Arsenitlösungen cerimetrisch bei Anwendung der Osmiumkatalyse bestimmt. Offenbar wird Tartrat in Gegenwart von Osmiumtetroxyd durch $Ce(SO_4)_2$-Lösung schon bei Zimmertemperatur merklich oxydiert, was ohne den Katalysator nicht der Fall ist.

Eine Möglichkeit, um Sb(III) in *schwefelsaurer* Lösung exakt cerimetrisch bestimmen zu können, bietet das JCN-Verfahren[2]. Es ist durch die Anwesenheit verhältnismäßig großer Mengen von Jodcyanid charakterisiert, auf das der Reduktionswert von Sb(III) gemäß den Gleichungen

$$JCN + Sb^{\cdots} + H^{\cdot} = J' + Sb^{\cdots\cdot\cdot} + HCN \qquad (1)$$

$$JCN + J' + H^{\cdot} = J_2 + HCN \qquad (2)$$

übertragen wird. J_2 geht bei der Titration mit Cer(IV)-sulfatlösung wieder in JCN über.

$$J_2 + 2\,Ce^{\cdots\cdot} + 2\,HCN = 2\,JCN + 2\,Ce^{\cdots} + 2\,H^{\cdot} \qquad (3)$$

Das Ende von Vorgang (3) wird mit größter Schärfe durch Ferroïn angezeigt. Die Summe von (1), (2) und (3) gibt als Bruttoreaktion

$$Sb^{\cdots} + 2\,Ce^{\cdots\cdot} = Sb^{\cdots\cdot\cdot} + 2\,Ce^{\cdots} \qquad (4)$$

Praktisch verfährt man bei diesem Verfahren so, daß man zunächst die JCN-Lösung bereitet, indem man 20—25 ml 0,05 m KJ-Lösung nach Zugabe von 25—50 ml 5 n Schwefelsäure, 5—7 ml 0,5 m KCN-Lösung und 2 Tropfen 0,01 n Ferroïnlösung mit 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung scharf auf farblos austitriert. Die so erhaltene JCN-Lösung fügt man nun zu der etwa 2 n schwefelsauren Sb(III)-Lösung oder umgekehrt. Die

Ferroïnfarbe kehrt alsbald wieder, worauf neuerdings auf farblos zu titrieren ist. Durch diese zweite Titration ermittelt man Sb(III). Bei den Titrationen beobachtet man das Auftreten einer feinen rötlichen Trübung, die 2—3 Tropfen vor dem Titrationsende vollkommen verschwindet. Weinsäure stört nicht im geringsten. Das Verfahren ist gleich gut auf schwefelsaure Arsenitlösungen anwendbar.

Die JCN-Methode ist auch unter den Versuchsbedingungen, die bei den Nebeneinanderbestimmungen in *salzsaurer* Lösung vorwalten, das geeignetste Verfahren, um sowohl As(III) als auch Sb(III) zu titrieren. Die Ausführung ist analog, wie sie für schwefelsaure Lösungen beschrieben wurde. Eine zweite, schneller zum Ziel führende und bequemere Ausführungsart, die wir im Folgenden als JCl-KCN-Verfahren bezeichnen wollen, wird wie folgt ausgeführt. Die etwa 0,5 n bis 2 n salzsaure As(III) oder Sb(III)-Lösung versetzt man mit 5 ml 0,5 m Jodmonochloridlösung[3] dann mit 10 ml 0,5 m KCN-Lösung und 2 Tropfen 0,01 n Ferroïnlösung und titriert mit 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung auf farblos. Falls die Probe Eisen enthält, ist die KCN-Lösung vor der Zugabe schwach anzusäuern, um die Bildung von Berliner Blau zu verhindern.

2. Bestimmung von Fe(II) und As(III), dann von Fe(II) und Sb(III) nebeneinander.

Nach K. Gleu[1] können Fe(II) und As(III) in *schwefelsaurer* Lösung unmittelbar nacheinander mit $Ce(SO_4)_2$-Lösung unter Verwendung von Ferroïn als Indikator titriert werden. Osmiumtetroxyd wird nach beendeter Titration von Fe(II) zugefügt. Wir fanden, daß man Fe(II) und As(III) unter geeigneten Bedingungen auch in *salzsaurer* Lösung nacheinander cerimetrisch bestimmen kann. Man verdünnt die Lösung auf eine Konzentration von höchstens etwa 1,3 n Salzsäure, kühlt auf 2—3° ab und titriert nach Zugabe von 2 Tropfen 0,01 n Ferroïnlösung Fe(II). Anschließend titriert man As(III) nach dem JCl-KCN-Verfahren. Man verbrauchte bei der Analyse von 3 Gemischen aus je 25,12 ml 0,1 n $FeSO_4$-Lösung und je 25,00 ml 0,1 n As_2O_3-Lösung, die 10 ml Salzsäure (1,19) enthielten, nach der gegebenen Anweisung 25,13, 25,12 und 25.12 ml 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung für Fe(II) und 25,02, 25,01 und 25,00 ml für As(III). Die Abweichungen liegen innerhalb der Grenzen der Ablesefehler.

Über die Titrierbarkeit von Fe(II) neben Sb(III) mit $Ce(SO_4)_2$-Lösung finden sich im Schrifttum keine Angaben. Nach unseren Versuchen läßt sich Fe(II) neben Sb(III) in *schwefelsaurer*, chloridfreier Lösung genau so titrieren, wie neben As(III). Man hat nur darauf zu achten, daß die Lösung genug stark schwefelsauer ist. In zu schwach saurer Lösung bewirkt die zur Verhinderung der Hydrolyse von Sb(III) stets zuzusetzende Weinsäure, daß der Farbwechsel von Ferroïn schleppend wird, was zu

Überwerten für Fe(II) und zu Unterwerten für Sb(III) führen kann. Eine Mindestkonzentration von 1,5 n H_2SO_4 ist bei weitem ausreichend, um die nachteilige Wirkung von Weinsäure aufzuheben. Anschließend an die Titration von Fe(II) ist Sb(III) nach dem JCN-Verfahren zu bestimmen. Es wurden Gemische von je 25,12 ml 0,1 n $FeSO_4$-Lösung und je 25,20 ml 0,1 n Brechweinsteinlösung, denen man noch etwas Weinsäure bis zum Klarwerden zugesetzt hatte, analysiert. Zu den Gemischen fügte man 20 ml Schwefelsäure (1 + 1), verdünnte auf 100 ml, gab 2 Tropfen 0,01 n Ferroïn zu und titrierte Fe(II) und sodann nach Zugabe von JCN-Lösung Sb(III). Man verbrauchte in 3 Versuchen 25,12, 25,12 und 25,14 ml 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung für Fe(II) und 25,22, 25,21 und 25,20 ml für Sb(III).

Auch in *salzsaurer* Lösung können Fe(II) und Sb(III) nacheinander mit $Ce(SO_4)_2$-Lösung unter ähnlichen Bedingungen titriert werden wie Fe(II) und As(III). Man muß gegen 0° abkühlen und bis auf 0,25 n HCl-Konzentration verdünnen. Außerdem muß man der Antimonsalzhydrolyse durch Weinsäure entgegenwirken. Man titriert potentiometrisch, weil hier die Indication mit Ferroïn bei der geringen Acidität durch Weinsäure gestört wird. Ein geeigneter Indicator für die Titration von Fe(II) dürfte unter den obwaltenden Bedingungen Diphenylamin-o-carbonsäure[4] sein. Zur Analyse verwendete man Gemische von je 25,12 ml 0,1 n $FeSO_4$-Lösung und je 25,54 ml 0,1 n $SbCl_3$-Lösung. Die Gemische enthielten 10 ml Salzsäure (1,19). Man kühlte auf 2° ab, gab 2 g Weinsäure zu, verdünnte mit Eiswasser auf 500 ml und titrierte unter Durchleiten von Kohlendioxyd potentiometrisch bis zum Potentialsprung. Sodann fügte man nach Unterbrechung des CO_2-Stromes 20 ml konzentrierte Salzsäure, 5 ml 0,5 m Jodmonochloridlösung, ferner 5 ml angesäuerte KCN-Lösung zu und titrierte neuerlich bis zum bleibenden Potentialsprung. Der Verbrauch betrug in 3 Versuchen 25,11, 25,12 und 25,12 ml 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung für Fe(II) und 25,54, 25,55 und 25,55 ml für Sb(III).

3. Bestimmung von As(V) in schwefelsaurer Lösung.

As(V) ist zunächst durch ein geeignetes Reduktionsverfahren in As(III) überzuführen und dieses cerimetrisch zu bestimmen. Die für den vorliegenden Zweck geeignetste Reduktionsmethode ist die vermittels Alkalisulfits unter katalytischer Mitwirkung von Kaliumjodid. Die gleichzeitige Einwirkung von Alkalijodid und schwefliger Säure haben schon F. A. Gooch und Browning[5] angewendet, um As(V) in schwefelsaurer Lösung zu reduzieren. Sie titrieren anschließend As(III) im bicarbonatalkalisch gemachten Medium mit Jodlösung. Das Verfahren ist genau. Zur Reduktion verwenden die Genannten überschüssiges Kaliumjodid (0,5 g Überschuß) in siedender 2,5—3,5 n schwefelsaurer Lösung und versetzen nach dem Fortkochen der Hauptmenge von entbundenem Jod

vorsichtig mit schwefliger Säure, um die Reduktion vollständig zu machen. Demgemäß kann man die Reduktion als durch Jodid bewirkt und durch schweflige Säure katalysiert ansehen. Gerade umgekehrt sind die Mengenverhältnisse bei unserem Reduktionsverfahren. Wir verwenden überschüssiges Sulfit und nur wenig Jodid und sprechen daher von einem durch Jodid katalysierten Sulfitverfahren. Nach A. Kurtenacker und E. Fürstenau[6] ist auch die glatte Reduktion von As(V) mit Sulfit allein möglich, doch ist hierzu eine optimale, geringe Schwefelsäurekonzentration erforderlich, wogegen unser Verfahren innerhalb eines weiten Bereiches höherer Schwefelsäurekonzentration (etwa oberhalb 1,5 n Schwefelsäure) anwendbar ist.

Arbeitsvorschrift. Man versetzt die Arsenatlösung mit 20 ml Schwefelsäure (1+1) verdünnt auf 100 ml, fügt 0,5—1 g Kaliumpyrosulfit und 5 ml einer 0,1 m Kaliumjodidlösung zu, erhitzt zum Sieden, gibt ab und zu (etwa jede Minute) noch ein Körnchen Pyrosulfit zu und kocht die Hauptmenge der schwefligen Säure fort. (Gesamte Kochdauer vom Beginn des Siedens an gerechnet etwa 5 min.) Dann kühlt man unter der Wasserleitung ab, fügt 5 ml Formaldehydlösung (D. A. B. 6) und nach 5 min 10 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung, einige Tropfen Osmiumtetroxydlösung und 2 Tropfen 0,01 n Ferroïnlösung zu und titriert mit 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung bis zum Farbumschlag von Rot nach Grünlichgelb.

Beleganalysen. Wir verwendeten eine etwa 0,05 m Dinatriumarsenatlösung, deren Arsengehalt wir nach Gooch und Browning[5] bestimmten. Für 40 ml der Arsenatlösung verbrauchten wir in 3 Versuchen stets

Tabelle 1.

Vs. Nr.	Gegeben Na_2HAsO_4-Lös.	0,1n $Ce(SO_4)_2$-Lös.			Versuchsbedingungen		
		Verbraucht	Sollwert	Differenz	0,1n KJ-Lös.	H_2SO_4 (1+1)	Kochdauer
	ml	ml	ml	ml	ml	ml	min
1	40	40,10	40,08	+ 0,02	5	20	5
2	40	40,08	40,08	± 0,00	5	20	5
3	25	25,05	25,05	± 0,00	5	20	5
4	25	25,07	25,05	+ 0,02	5	20	5
5	10	10,01	10,02	— 0,01	5	20	5
6	10	10,02	10,02	± 0,00	5	20	5
7	5	5,00	5,01	— 0,01	5	20	5
8	1	0,99	1,00	— 0,01	5	20	5
9	40	39,87	40,08	— 0,21	2	20	5
10	40	40,04	40,08	— 0,04	2	20	10
11	40	40,08	40,08	± 0,00	2	20	15
12	40	38,09	40,08	— 1,99	0,5	20	10
13	40	40,00	40,08	— 0,08	5	10	10
14	40	40,10	40,08	+ 0,02	5	10	15
15	40	40,08	40,08	± 0,00	2	40	5
16	40	40,09	40,08	+ 0,01	5	40	5
17	40	40,08	40,08	± 0,00	10	20	5
18	40	40,08	40,08	± 0,00	20	20	5
19	40	40,09	40,08	+ 0,01	20	10	5

40,08 ml 0,1 n Jodlösung. Dieser Verbrauch ist als Sollwert den Versuchen in Tab. 1 zugrunde gelegt. Die $Ce(SO_4)_2$-Lösung war gegen die gleiche As_2O_3-Lösung gestellt wie die Jodlösung.

Die Versuche Nr. 1 — 8wurden gemäß der gegebenen Arbeitsvorschrift ausgeführt. Die Genauigkeit liegt innerhalb der normalen Titrationsfehler. Bei den übrigen Versuchen wurde die Konzentration von Jodid oder die der Schwefelsäure oder die von beiden verändert. Zwecks Ausfällung von Jodid wurden immer 5 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung im Überschuß angewendet. Verminderung der Jodidkonzentration auf 2 ml 0,1 n KJ-Lösung (Vs. Nr. 9—12) oder Erniedrigung der Schwefelsäurekonzentration auf die Hälfte (Vs. Nr. 13 und 14) machen die Verlängerung der Kochdauer (Reduktionszeit) auf das 3fache nötig. Die Kochdauer kann unverändert bleiben, wenn man bei Verminderung der Jodidkonzentration gleichzeitig die Schwefelsäurekonzentration erhöht oder umgekehrt (Vs. Nr. 15—19).

4. Bestimmung von As(III) und As(V) in schwefelsaurer Lösung.

Im Prinzip verfährt man so, daß man zunächst As(III) titriert und anschließend Gesamtarsen reduziert und titriert. As(V) erhält man aus der Differenz beider Titrationen.

Arbeitsvorschrift. Zu dem etwa 100 ml betragenden, mit 20 ml Schwefelsäure (1 + 1) versetzten Gemisch von Arsenit und Arsenat fügt man 2 Tropfen 0,01 n Ferroïn- und einige Tropfen Osmiumtetroxydlösung und titriert mit 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung As(III). Nun erhitzt man zum Sieden, kocht 5 min, wobei sich Osmiumtetroxyd verflüchtigt, fügt sodann 1g Kaliumpyrosulfit und 5ml 0,1 m KJ-Lösung zu und verfährt weiter nach der Vorschrift zur Bestimmung von As(V).

Beleganalysen sind in Tab. 2 wiedergegeben. Die abpipettierten Probemengen sind in ml 0,1 n Lösung angegeben. Die erzielte Genauigkeit hält sich in den Grenzen der normalen Versuchsfehler.

Tabelle 2.

	0,1n As_2O_3-Lös. ml	0,1 n Na_2HAsO_4-Lösung ml	Verbraucht 0,1n $Ce(SO_4)_2$-Lös. für As(III) ml	für As(III) + As(V) ml
Gegeben	10,00	10,02	10,01	20,03
Gefunden	10,01	10,02		
Gegeben	10,00	5,01	10,01	15,03
Gefunden	10,01	5,02		
Gegeben	5,00	10,02	5,01	15,02
Gefunden	5,01	10,01		

5. Bestimmung von Fe(III) und As(V) in schwefelsaurer Lösung.

Man reduziert Fe(III) und As(V) gemeinsam mit Hilfe von Sulfit und Jodid zu Fe(II) und As(III) und titriert diese nacheinander mit $Ce(SO_4)_2$-Lösung. Die Reduktion von Fe(III) erfordert eine höhere Jodidkonzentration als die von As(V). 20 ml 0,1 n Jodidlösung sind in jedem Fall hinreichend. Katalysiert man die Fe(III)-Reduktion durch Kupfersulfat, dann kommt man mit weniger Jodid aus. Allerdings muß man in diesem Fall vom ausgeschiedenen Cu J abfiltrieren. — Zu beachten ist ferner, daß in der reduzierten Lösung nach Fällung von Jodid mit Silber-Ion zufolge der Gleichgewichtseinstellung

$$Fe^{\cdot\cdot} + Ag^{\cdot} \rightleftharpoons Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Ag$$

elementares Silber ausgeschieden wird. Diese Ausscheidung beseitigt man durch Zugabe von überschüssiger Fe(III)-Lösung. Am zweckmäßigsten ist es, zur Fällung von Jodid ein Gemisch einer Silber- und einer Fe(III)-Lösung zu verwenden, das man auf einmal zu der reduzierten Probelösung setzt. Elementares Silber scheidet sich dann überhaupt nicht aus. — Die mit Silbernitratlösung eingeführten Nitrat-Ionen reagieren bei Zimmertemperatur nicht merklich mit Fe(II)-Salz. Immerhin wird es bei höherer Schwefelsäurekonzentration ratsam sein, zur Fällung von Jodid Silbersulfat zu verwenden.

Arbeitsvorschrift. Das mit 20 ml Schwefelsäure, 20 ml0,1 m KJ-Lösung und 1 g Kaliumpyrosulfit versetzte Lösungsgemisch von Eisen(III)-sulfat und Arsensäure verdünnt man auf 100 ml und erhitzt zum Sieden. Man kocht etwa 5 min, und gibt noch ab und zu ein Körnchen Pyrosulfit zur Lösung. Dann kühlt man unter der Wasserleitung ab, versetzt mit 5 ml Formaldehydlösung (D. A. B. 6) und läßt 5 min stehen. Hierauf fügt man ein Gemisch von 25 ml 0,1 n Silbernitratlösung und 25 ml 0,2 m Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung auf einmal zu, versetzt mit 2 Tropfen 0,01 n Ferroïnlösung und titriert mit 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung bis zum Farbwechsel. Nun fügt man einige Tropfen Osmiumtetroxydlösung zu und titriert neuerdings mit der Cerlösung.

Katalysiert man mit Kupfersulfat, dann fügt man zur Probelösung 20 ml Schwefelsäure (1 + 1), 10 ml 0,1 m KJ-Lösung, 5 ml 0,1 m $CuSO_4$-Lösung und 1 g $K_2S_2O_5$ und arbeitet sonst wie früher, mit dem Unterschied, daß man nach Zusatz des Formaldehyds filtriert und nachwäscht. Von Silbernitrat sind nur 10 ml 0,1 n Lösung erforderlich.

Beleganalysen. Zu den Versuchen verwendeten wir die frühere Arsenatlösung und eine etwa 0,1 n Eisen(III)-sulfatlösung, deren Eisengehalt wir cerimetrisch nach Reduktion im Cadmiumreduktor bestimmten. 40 ml der Eisen(III)-sulfatlösung entsprachen im Mittel aus mehreren gut übereinstimmenden Versuchen 41,41 ml 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung. Tab. 3 zeigt Analysenergebnisse, die nach der gegebenen Vorschrift ohne Kupferkatalyse erhalten wurden. Tab. 4 enthält Analysen bei Anwendung der Kupferkatalyse. Die Genauigkeit der Verfahren liegt innerhalb der Grenzen der Ablesefehler.

Tabelle 3.

	Fe(II)	As(V)	Fe(III)	As(V)	Fe(III)	As(V)
Gegeben 0,1 n Lösung ml . . .	25,88	10,02	25,88	40,08	41,41	10,02
Verbraucht 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung ml	25,88	10,01	25,87	40,09	41,38	10,03

Tabelle 4.

	Fe(III)	As(V)	Fe(III)	As(V)	Fe(III)	As(V)
Gegeben 0,1 n Lösung ml . . .	25,88	25,05	25,88	25,05	25,88	25,05
Verbraucht 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung ml	25,88	25,06	25,88	25,04	25,89	25,03

6. Bestimmung von Fe(II), Fe(III), As(III) und As(V) nebeneinander.

a. In schwefelsaurer Lösung.

Man titriert zunächst Fe(II) und As(III) nacheinander nach Gleu[1]. In der austitrierten Probe reduziert man das Gesamteisen und Gesamtarsen zu Fe(II) und As(III) und titriert diese wiederum nacheinander. Fe(III) ergibt sich aus der Differenz der dritten und ersten Titration und As(V) aus der Differenz der vierten und zweiten Titration.

Arbeitsvorschrift. Das Lösungsgemisch von Eisen (II)-sulfat, Eisen(III)-sulfat, arseniger Säure und Arsensäure versetzt man mit 20 ml Schwefelsäure (1 + 1) und 2 Tropfen 0,01 n Ferroïnlösung und titriert mit 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung Fe(II). Hierauf fügt man einige Tropfen Osmiumtetroxydlösung zu und titriert mit der Cerlösung As(V). Nun erhitzt man zum Sieden und kocht 15 min, wodurch Osmium tetroxyd quantitativ verflüchtigt wird. Hierauf fügt man 20 ml 0,1 m KJ-Lösung und 1 g Kaliumpyrosulfit zu, bringt auf 100 ml und verfährt weiter nach der für die Bestimmung von Fe(III) und As(V) gegebenen Anweisung und zwar am einfachsten ohne Anwendung der Kupferkatalyse.

Beleganalysen. Zu den Versuchen verwendeten wir die früheren Probelösungen. Die Eisen(II)-sulfatlösung reduzierten wir zuvor mit schwefliger Säure, um nicht zusätzliche Eisen(III)-Mengen in die Probemischung einzuschleppen. In Tab. 5 sind die Daten einiger Analysen zusammengestellt, die gemäß der gegebenen Vorschrift ausgeführt wurden. Die Fehler liegen innerhalb der Ablesegenauigkeit.

Bemerkungen. Es ist wichtig, daß das Osmiumtetroxyd nach der zweiten Titration vollständig verflüchtigt wird. Anderenfalls würde bei der dritten Titration mehr oder weniger Arsen miterfaßt. Wir überzeugten uns durch besondere Versuche, daß 1 ml der Osmiumtetroxydlösung schon bei weniger als 15 min langem Kochen in 100 ml verdünnter Schwefelsäure das gesamte Osmium an den Luftraum abgibt. Wir versetzten die Lösung nach dem Kochen und Abkühlen mit einem bekannten Gemisch von Eisen(II)-sulfatlösung und arseniger Säure und fanden bei

der Titration nach Gleu[1] die richtigen Verbrauche an 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung. Damit war die quantitative Verflüchtigung von Osmiumtetroxyd beim Sieden nachgewiesen.

Tabelle 5.

	ml 0,1n Lös.				Verbraucht ml 0,1n $Ce(SO_4)_2$-Lös.			
	Fe(II)	Fe(III)	As(III)	As(V)	1.	2.	3.	4.
Gegeben	15,07	5,18	15,00	5,01	15,08	15,00	20,27	20,01
Gefunden	15,08	5,19	15,00	5,01				
Gegeben	10,05	10,35	15,00	5,01	10,05	15,00	20,41	19,99
Gefunden	10,05	10,36	15,00	4,99				
Gegeben	5,02	15,53	15,00	5,01	5,03	14,97	20,56	19,99
Gefunden	5,03	15,53	14,97	5,02				
Gegeben	10,05	10,35	10,00	10,02	10,04	10,02	20,41	20,01
Gefunden	10,04	10,37	10,02	9,99				
Gegeben	5,02	15,53	10,00	10,02	5,03	9,98	20,53	20,00
Gefunden	5,03	15,50	9,98	10,02				
Gegeben	15,07	5,18	5,00	15,03	15,08	4,98	20,26	20,03
Gefunden	15,08	5,18	4,98	15,05				
Gegeben	10,05	10,35	5,00	15,03	10,04	5,00	20,39	20,05
Gefunden	10,04	10,35	5,00	15,05				
Gegeben	5,02	15,53	5,00	15,03	5,02	4,98	20,54	20 01
Gefunden	5,02	15,52	4,98	15,03				
Gegeben	15,07	5,18	10,00	10,02	15,07	9,98	20,24	20,02
Gefunden	15,07	5,17	9,98	10,04				

Beim Kochen wird auch der Ferroïnkomplex zerstört, wodurch der Eisengehalt der Lösung um eine Spur vermehrt wird. Diese Menge fällt beim Titrieren mit 0,1 n Lösungen nicht ins Gewicht.

b) In salzsaurer Lösung.

Man arbeitet mit 2 Proben. In der ersten bestimmt man Fe(II) und As(III) nach Abkühlung mit Eis wie unter 2. beschrieben. In der zweiten bestimmt man Gesamteisen und Gesamtarsen nach Überführung der Chloride in die Sulfate. Zu diesem Zweck fügt man zu dem Lösungsgemisch überschüssige Salpetersäure (1,4)* und 20—25 ml Schwefelsäure (1 + 1), dampft am Wasserbade ab und erhitzt schließlich bis zum Rauchen der Schwefelsäure. Nach Erkalten verdünnt man auf 100 ml, löst den Rückstand unter Erwärmen und geht nach der Vorschrift für

* Es soll mindestens das gleiche Volumen Salpetersäure (1,4) verwendet werden, als Salzsäure (1,19) vorhanden ist.

schwefelsaure Fe(III)- und As(V)-Lösungen weiter vor. In dieser Weise wurden Probelösungen, die man mit 10 ml Salzsäure (1,19) versetzt hatte, behandelt. Die Versuchsdaten für Gesamteisen und Gesamtarsen enthält Tab. 6.

Tabelle 6:

	0,1n Lös. ml			
	Fe(II)	Fe(III)	As(III)	As(V)
Gegeben	15,07	10,35	15,00	10,02
Zusammen	25,42		25,02	
Verbraucht ml 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung	25,44		25,02	
Gegeben	10,05	15,53	10,00	15,03
Zusammen	25,58		25,03	
Verbraucht ml 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung	25,60		25,02	

7. Bestimmung von Fe(II), Fe(III), Sb(III) und Sb(V) nebeneinander.

a) In schwefelsaurer Lösung.

Weil die Osmiumkatalyse bei der Titration von Sb(III) nicht anwendbar ist, sind einige Abweichungen im Analysenverfahren gegenüber der Methode bei 6. a) nötig. Es empfiehlt sich die Einhaltung der folgenden

Arbeitsvorschrift. Das Lösungsgemisch von Eisen(II)-sulfat, Eisen(III)-sulfat komplexem Sb(III)-tartrat und komplexem Sb(V)-tartrat versetzt man mit 25 ml Schwefelsäure (1 + 1) und 2 Tropfen 0,01 n Ferroïnlösung und titriert mit 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung Fe(II). Anschließend titriert man Sb(III) nach dem JCN-Verfahren (siehe bei 1. und 2.). Dann fügt man 1 g Kaliumpyrosulfit und 12—15 ml 0,1 m KJ-Lösung zu, erhitzt zum Sieden und kocht 30 min unter zeitweiliger Zugabe von ein wenig Pyrosulfit. Dabei hält man das Volumen auf 50—100 ml. Schließlich verjagt man die schweflige Säure durch einen Kohlendioxydstrom und läßt in diesem erkalten. Hierauf fügt man ein Gemisch von 30 ml 0,1 n Silbernitratlösung und 25 ml 0,2 m Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung auf einmal zu und titriert nach Zusatz von 2 Tropfen 0,01 n Ferroïnlösung Gesamteisen. Nun fällt man überschüssiges Silber-Ion mit Natriumchloridlösung, filtriert ohne den Niederschlag zu sammeln, wäscht gut nach und titriert im Filtrat Gesamtantimon nach dem JCN-Verfahren.

Bemerkungen. Die Reduktion von Fe(III) und Sb(V) erfordert keinen so großen Zusatz von Jodid wie bei Verfahren 6. a), weil das vorhandene JCN bei der Reduktion mit Sulfit gemäß

$$JCN + SO_3'' + H_2O = J' + HCN + SO_4'' + H^{\cdot}$$

schon Jodid liefert. Die Kochdauer wird länger gewählt, um einer allfälligen Verzögerung der Fe(III)-Reduktion durch Weinsäure Rechnung zu tragen. Ein unnötiger Weinsäureüberschuß soll darum auch vermieden werden. Die Bindung von schwefliger Säure an Formaldehyd ist mit dem nachfolgenden JCN-Verfahren nicht verträglich, weswegen man schweflige Säure durch Kohlendioxyd verdrängt. Gleichzeitig wird auch

Cyanwasserstoff ausgetrieben. Die JCN-Methode verlangt auch die Abwesenheit von Silbersalz. Dem entspricht man durch Fällung von Silber-Ion mit Natriumchlorid und Filtration.

Beleganalysen. Außer den früheren Lösungen verwendete man eine Kaliumantimonatlösung, die man mit Schwefelsäure angesäuert und mit soviel Weinsäure bei Siedehitze versetzt hatte, daß eine klare Flüssigkeit entstand. Den Antimongehalt dieser Lösung bestimmte man jodometrisch, analog der Ermittlung von As(V) nach Gooch und Browning[5]. 40 ml der Sb(V)-Lösung entsprachen danach 40,25 ml 0,1 n Jodlösung. Tab. 7 enthält Daten einiger nach der gegebenen Vorschrift ausgeführten Analysen von Lösungsgemischen. Die Ergebnisse sind durchaus zufriedenstellend.

Tabelle 7.

	0,1n Lös. ml				Verbraucht ml 0,1n-$Ce(SO_4)_2$-Lös.			
	Fe(II)	Fe(III)	Sb(III)	Sb(V)	1.	2.	3.	4.
Gegeben	15,07	5,18	5,04	15,09	15,08	5,04	20,26	20,15
Gefunden	15,08	5,18	5,04	15,11				
Gegeben	5,02	15,53	5,04	15,09	5,02	5,04	20,56	20,13
Gefunden	5,02	15,54	5,04	15,09				
Gegeben	15,07	5,18	15,12	5,03	15,08	15,13	20,24	20,11
Gefunden	15,08	5,16	15,13	4,98				
Gegeben	5,02	15,53	15,12	5,03	5,01	15,11	20,55	20,14
Gefunden	5,01	15,54	15,11	5,03				

b) In salzsaurer Lösung.

Man arbeitet mit 2 Proben. In der ersten titriert man nach Eiskühlung und Verdünnung Fe(II) und Sb(III) nacheinander wie im Abschnitt 2. beschrieben. In der zweiten bestimmt man Gesamteisen und Gesamtantimon, die man zunächst mittels Titan(III)-chlorids zu Fe(II) und Sb(III) reduziert hat, nach Eiskühlung und Verdünnung wiederum nacheinander. In beiden Proben verwendet man bei den Titrationen die potentiometrische Indikation, wenigstens zur Eisenbestimmung; zur Antimonbestimmung verwendet man bequemer Ferroïn als Indikator.

Gesamteisen und Gesamtantimon bestimmt man zweckmäßig nach folgender *Vorschrift.* Das Gemisch der Eisen- und Antimonsalzlösungen, das etwa 20 Vol% konzentrierte Salzsäure (1,19) enthält, entfärbt man mit eisenfreier Titan(III)-chloridlösung, erhitzt zum Sieden und reduziert unter potentiometrischer Kontrolle mit der Titansalzlösung weiter, bis ein starker Potentialabfall die beendete Sb (V) Reduktion anzeigt. Nun kühlt man gegen 0° ab, fügt 2 g Weinsäure zu, verdünnt mit Eiswasser auf etwa 0,25 n Salzsäurekonzentration und titriert potentiometrisch mit 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung unter Durchleiten von Kohlendioxyd. Es treten zwei Potentialsprünge auf, von denen der erste die beendete Oxydation von Ti(III) und

der zweite die von Fe(II) anzeigt. Der Verbrauch an Maßlösung zwischen beiden Potentialsprüngen entspricht dem Gesamteisen. Man titriert genau bis zum zweiten Potentialsprung. Hierauf stellt man den Kohlendioxydstrom ab und bestimmt Gesamtantimon nach dem JCl- KCN-Verfahren.

Beleganalysen. Man analysierte nach der für Gesamteisen und Gesamtantimon gegebenen Anweisung Gemische der früheren Eisen(III)-sulfatlösung und der früheren Antimon(III)-chloridlösung, die man zuvor mit Permanganatlösung auf Rosa austitriert hatte. Das Gemisch enthielt 10 ml konzentrierte Salzsäure. Das Volumen der titrationsreifen Lösung betrug 500 ml. In 3 Versuchen erhielt man einen Verbrauch von 25,90, 25,86 und 25,87 ml 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung für Eisen und 25,56, 25,53 und 25,54 ml für Antimon statt der berechneten 25,88 ml für Eisen bzw. 25,54 ml für Antimon.

Man kann Gesamteisen und Gesamtantimon auch nach Überführung der Chloride in die Sulfate bestimmen. Die Umwandlung in Sulfate kann analog wie in 6. b) erfolgen, jedoch muß man in der mit Schwefelsäure abgerauchten und hernach verdünnten Probe die ausgeschiedenen Antimonoxyde mit Hilfe von Weinsäure lösen. Die Bestimmung ist gemäß dem zweiten Teil der Vorschrift 7. a) vorzunehmen.

8. Bestimmung von Fe(II), Fe(III), As(III), As(V), Sb(III) und Sb(V) nebeneinander.

Versuche zur Bestimmung aller Oxydationsstufen nebeneinander konnten aus kriegsbedingter Ursache nicht mehr ausgeführt werden. Da aber die bisherigen Verfahren auch die Grundlage zur Bestimmung aller Oxydationsstufen liefern, so soll doch der Weg skizziert werden, auf dem voraussichtlich auch dieses Ziel zu erreichen sein wird. Vorausgeschickt sei noch die bekannte Tatsache, daß As(V) und As(III) in höchstens 2,5 n Salzsäure mit Titan(III)-chlorid auch bei Siedehitze nicht merklich reagieren, wogegen Sb(V)-chlorid reduziert wird. Dieses verschiedene Verhalten haben schon E. Zintl u. H. Wattenberg[7] benutzt, um Antimon neben Arsen bromatometrisch zu bestimmen. Auch im vorliegenden Fall wird die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit von As(V) und Sb(V) gegen Ti(III) mit Vorteil zu benutzen sein. Angenommen sei, daß die Chloride aller Wertigkeitsstufen von Arsen, Antimon und Eisen in Salzsäure gelöst vorlägen und zu bestimmen wären. Die Vorschriften des vorangegangenen Abschnittes 7 b auf den gegebenen Fall angewendet, würden in 2 Proben Werte für Fe(II), As(III) + Sb(III), Fe(II) + Fe(III) und As(III) + Sb(III) + Sb(V) ergeben. Der Flüchtigkeit von $AsCl_3$ wegen müßte man die Reduktion mit $TiCl_3$ unter Rückflußkühlung vornehmen. Eine weitere zunächst mit Permanganat auf Rot oxydierte Probe wäre mit $TiCl_3$ zu reduzieren und mit $Ce(SO_4)_2$-Lösung zu titrieren. Es ergäbe sich ein zweiter Werte für Gsamteisen und ein Wert für Sb(III) + Sb(V). In einer letzten Probe wäre Gesamtarsen durch Destillation zu isolieren und zu titrieren. Man würde As(III) + As(V) erhalten. Die Isolierung von Arsen wäre aber keine Notwendigkeit. Man könnte nach Überführung der Chloride in Sulfate auch As(III) + As(V) + Sb(III) + Sb(V) bestimmen. Durch entsprechende Differenzbildung wären alle Oxydationsstufen zu berechnen.

Literatur.

[1] Gleu, K.: diese Z. **95**, 305 (1933). — [2] Vgl. R. Lang in „Neuere maßanalytische Methoden", 3. Aufl. 1951. Bd. XXXIII der Sammlung „Die chemische Analyse", herausgegeb. von W. Böttger. Verlag F. Enke, Stuttgart. — [3] Über die Herstellung einer 0,5 m JCl-Lösung siehe R. Lang, Z. anorg. Chem. **142**, 229 (1925); vgl. diese Z. **67**, 47 (1925/26); vgl. auch „Neuere maßanalytische Methoden" a. a. O. — [4] Syrokomsky, W. S., u. V. V. Stiepin: J. Amer. chem. Soc. **58**, 928 (1936). — [5] Gooch, F. A., u. P. E. Browning: Amer. J. Sci (Sill) **11**, 66 (1890); vgl. diese Z. **31**, 318 (1892); vgl. auch Gooch, F. A., u. J. C. Morris: Z. anorg. Chem. **25**, 227 (1900). — [6] Kurtenacker, A., u. E. Fürstenau: Z. anorg. u. allg. Chem. **212**, 289 (1933). — [7] Zintl, E., u. H. Wattenberg: Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 472 (1923); vgl. diese Z. **65**, 466 (1924/25).

Prof. Dr. R. Lang, Waiblingen, Römerweg 10.

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover und dem Hauptlaboratorium der Riedel-de Haën A. G., Seelze bei Hannover.

Die maßanalytische Bestimmung des Fluors nach Fällung als Bleibromofluorid*.

Von

Paul Ehrlich und Gerhard Pietzka.

(Eingegangen am 15. Februar 1951.)

Im Rahmen von Untersuchungen über niedere Fluoride der Übergangselemente hatten wir uns auch mit dem Problem der Analyse des Fluors zu beschäftigen. Zur Kennzeichnung der Proben war eine Methode erwünscht, bei der das Fluor auf einfachem Wege maßanalytisch mit der nötigen Genauigkeit bestimmt werden konnte.

Als genauestes und am vielseitigsten anwendbares Verfahren gilt heute die Bestimmungsmethode von Willard und Winter [1], nach der das Fluor als H_2SiF_6 destilliert und in der Vorlage mit Thoriumnitratlösung titriert wird; sie eignet sich auch hervorragend für die mikrochemische Bestimmung des Fluors und hat sich bei der Analyse von Rohphosphaten, Düngemitteln usw. zu dem Standardverfahren entwickelt. Möchte man den Aufwand einer Destillationseinrichtung mit automatischer Regelung der Wasserdampfzuführung vermeiden, so ist bei der Methode von Willard und Winter ein großer Nachteil darin zu sehen, daß die Destillation einer dauernden Überwachung bedarf. Die Dauer der Destillation liegt nicht vorher fest. In der Regel genügen 30 min, doch muß diese Zeit bei Substanzen wie AlF_3 u. a. um das drei- bis vierfache überschritten werden. Da ferner die empirische Titereinstellung der Thoriumnitratlösung von dem relativen Fluorgehalt im

* Herrn Prof. Dr. W. Geilmann zum 60. Geburtstag gewidmet.

Destillat abhängig ist, muß, wenn die Fluorkonzentration nicht angenähert bekannt ist, diese meist mit einem Vorversuch ermittelt werden.

Diese eben erwähnten Schwierigkeiten sind wohl der Grund, weshalb — meist für Sonderzwecke — eine Vielzahl weiterer Analysenverfahren zur Bestimmung des Fluors in der Literatur beschrieben ist. Unter diesen dürfte der Methode von STARCK[2]-HAWLEY[3] die größte Bedeutung zukommen, nach der das Fluor als Bleichlorofluorid abgeschieden und durch maßanalytische Bestimmung des Chlorgehaltes in dem wieder aufgelösten Niederschlag der Fluorwert ermittelt wird. Trotz des äußerst günstigen Faktors ($F = 0{,}0726$) bei der Auswaage des PbClF ist die maßanalytische Bestimmungsmethode die genauere. Das Verfahren von STARCK-HAWLEY wird mit großem Erfolg vor allem da angewandt, wo in technischen Produkten (AlF_3, Na_3AlF_6, CaF_2 usw.) — meist nach Aufschluß in einer Soda-Pottasche-Schmelze — der Fluorgehalt der Proben nur in kleinen Grenzen differiert. Doch hat auch diese Methode ihre Tücken, auf die vor allem FISCHER und PEISKER[4], KAPFENBERGER[5] sowie SPECHT und HORNIG[6] auf Grund sehr sorgfältiger und kritischer Untersuchungen hingewiesen haben. So muß auch hier in einer Voranalyse der angenäherte Fluorgehalt der Probe ermittelt werden, da eine nur darauf abgestimmte Zugabe an Chlor-Ionen richtige Werte ergibt. Diese Beobachtung können wir bestätigen. Trotz ihrer vielen kleinen Mängel besitzt die Methode von STARCK-HAWLEY aber doch den Vorteil der Einfachheit der Handhabung und der Genauigkeit der Titration.

Bei der Durchsicht der umfangreichen Literatur über die Methoden zur Fluorbestimmung stießen wir auf eine Notiz von WASSILJEW[7], in der empfohlen wird, an Stelle des allgemein verwandten Blei*chloro*fluorids das schwerer lösliche Blei*bromo*fluorid* zu verwenden. Die Abscheidungsbedingungen sind von ihm nur in wenigen Versuchen variiert, vor allem findet sich kein Hinweis über die Abhängigkeit der Analysenwerte vom p_H-Wert. So ist es erklärlich, daß mit der von ihm gegebenen Arbeitsvorschrift Abweichungen von den Soll-Werten gefunden werden, die für ein Analysenverfahren zu hoch sind. Wie die Tabelle 1 zeigt, werden diese besonders groß, wenn kleinere oder größere Einwaagen als 50 mg verwandt werden.

Da wir die Überzeugung gewannen, daß bei der geringen Löslichkeit des Bleibromofluorids die Möglichkeiten für die Fluoranalyse durch die Arbeit von WASSILJEW bei weitem noch nicht erschöpft waren, haben wir uns damit beschäftigt, die Fällungsbedingungen dieses Nieder-

* Daß PbBrF schwerer löslich ist, trifft sicher zu, doch dürfte nach unseren Beobachtungen der Unterschied in der Löslichkeit nur geringfügig sein. Bei WASSILJEW[7] finden sich keine Angaben darüber.

schlages eingehend zu untersuchen. Die Versuche ließen erkennen, daß die Verwendung des Bromofluorids* an Stelle des Chlorofluorids noch weitere Vorteile bietet:

Tabelle 1. *Analysenwerte nach der Arbeitsvorschrift von* Wassiljew.

F′ gegeben	F′ gefunden	Δ mg	Δ in %
25,94	27,36	+ 1,42	+ 5,5
43,08	43,13	+ 0,05	+ 0,1
49,14	49,84	+ 0,70	+ 1,4
53,96	53,49	- 0,47	— 0,9
60,22	58,81	- 1,41	— 2,3
61,32	59,85	- 1,47	— 2,4
78,50	73,81	- 4,69	- 6,0

1. Das Bleibromofluorid fällt in stark lichtbrechenden, blättchenförmigen Krystallen schneller quantitativ aus. Es ist deshalb nicht erforderlich, den Niederschlag über Nacht stehenzulassen; vielmehr kann er nach 5 Std weiter verarbeitet werden. Überdies fällt er gröber krystallin und läßt sich schnell und leicht abfiltrieren.

2. Das Bleibromofluorid fällt quantitativ in einem weiteren p_H-Bereich; infolgedessen kann man die schwierige Einstellung eines so engen p_H-Bereiches, wie sie bei den Fällungsvorschriften der PbClF-Methode gefordert werden muß, vermeiden. Ferner reicht der Fällungsbereich des PbBrF stärker ins saure Gebiet hinein. Die Grenze nach höheren p_H-Werten ist durch das Mitfallen von basischem Bleibromid gegeben.

3. Vermeidet man dieses, so ist die Genauigkeit der analytischen Bestimmung weitgehend unabhängig von der Bromidkonzentration; ein Überschuß von $PbBr_2$ ist erforderlich, um die Löslichkeit von PbBrF herabzudrücken. Man kann nun eine verhältnismäßig hohe $PbBr_2$-Konzentration wählen, da die Löslichkeit des Salzes verglichen zu der von $PbCl_2$ mit der Temperatur stärker ansteigt**. Die Fällung von PbBrF soll deshalb vorzugsweise in möglichst heißer Lösung vorgenommen werden.

* Das Jodofluorid ist zwar noch etwas weniger löslich als das Bromofluorid, jedoch macht sich die Schwerlöslichkeit des PbJ_2 so störend bemerkbar, daß nach unseren Vorversuchen keine Verbesserung erzielt wird. Die Verwendung des löslichen $K_2[PbJ_4]$ an Stelle von PbJ_2 bringt keine Vorteile, da bei der Verdünnung der Lösung der Komplex schon wieder zerfällt.

** Während bei Zimmertemperatur die Löslichkeit des $PbBr_2$ verglichen zu der des $PbCl_2$ um das 1,25fache niedriger ist, ist sie bei 100° um das 1,43fache größer.

4. Wegen des kleineren Löslichkeitsproduktes von AgBr (verglichen zu AgCl) läßt sich die Titration nach Volhard bequemer durchführen. Vor der Rücktitration des überschüssigen $AgNO_3$ mit NH_4SCN braucht nämlich der AgBr-Niederschlag nicht abfiltriert zu werden.

5. Ein weiterer Vorteil, der hier allerdings nur beiläufig erwähnt werden möge, wäre für die gravimetrische Bestimmung bedeutungsvoll. Durch Anwachsen des Molekulargewichtes erniedrigt sich der Faktor von 0,0726 (PbClF) auf 0,0621 (PbBrF).

Auf Grund unserer Versuche können wir eine Arbeitsvorschrift geben, die die Grenzen der Fällungsbedingungen festlegt und die vor allem nicht unbedingt auf die Menge des in der Probe vorhandenen Fluors abgestimmt zu werden braucht.

Gegenüber der Chlorofluoridmethode liegt der entscheidende Vorteil wohl darin, daß die Fällung in stärker saurem Gebiet erfolgen kann. Auf die Möglichkeiten, die sich daraus eventuell für die technische Analyse des Kryoliths, Aluminiumfluorids usw. ergeben, soll am Schluß der Arbeit kurz eingegangen werden.

Versuchsergebnisse.

1. Bedingungen für das Ausfallen von Bleihydroxobromid.

Der Vorschlag, durch Verwendung eines gemischten Bleihalogenofluorids die schwierige Fluorbestimmung in eine bequeme der anderen Halogenide zu verwandeln, ist — wie bei jedem indirekten Verfahren — mit dem großen Nachteil verknüpft, daß ein zu hoch gefundener Chlorid- bzw. Bromidwert einen zu hohen Fluorgehalt vortäuscht. Blei neigt nun stark dazu, auch andere nicht leicht lösliche gemischte Halogenosalze zu bilden[8]. Fallen diese mit, so wird der Analysenwert falsch*.

So weisen Fischer und Peisker[4] sowie Kapfenberger[5] darauf hin, daß bei der Fällung des Bleichlorofluorids das Hydroxochlorid sich sehr leicht mit abscheiden kann; andererseits darf wegen der Löslichkeit des PbClF in saurem Medium der p_H-Wert der Lösung kaum kleiner sein als 4,4.

Bei der Analyse von z. B. AlF_3, Na_3AlF_6 usw. werden die Verhältnisse noch mehr kompliziert dadurch, daß nach dem Aufschluß mit Soda-Pottasche durch die Anwesenheit der Carbonat-Ionen auch Bleichlorocarbonat ausfallen kann, worauf Specht und Hornig[6] hingewiesen haben; sie müssen deshalb die Cl'-Konzentration im Verhältnis zur F'- und damit zur $Pb^{\cdot\cdot}$-Menge genau festlegen.

Nach Baxter und Mitarbeitern[9] hydrolysiert Bleibromid beim Lösen in Wasser und liefert ziemlich viel unlösliches basisches Salz. Nach Karaoglanov und Tschawdarov[8] sind Acetat-Ionen günstig für die Bildung von Pb(OH)Cl selbst in saurer Lösung bei einem p_H-Wert von ~ 5. Untersuchungen, bei welchem p_H-Wert mit einem Ausfall dieses

* Zum Teil kann der so hervorgerufene Plusfehler dadurch kompensiert werden, daß bei größeren Gehalten an Fluorid in der Lösung die gleichfalls schwer lösliche Verbindung PbF_2 mit ausfällt.

Salzes gerechnet werden mußte — und zwar unter den Bedingungen unserer Analysenvorschrift (S. 92), d. h. bei nachträglicher Einstellung des endgültigen p_H-Wertes mit Natriumacetat — waren daher erforderlich.

Tabelle 2. *Das Ausfallen von Pb(OH)Br in Abhängigkeit vom* p_H*-Wert bei 20° C.*

p_H	[$Pb^{\cdot\cdot}$]	[Br']	Zeit in Std.	Bei einem Flüssigkeitsvolumen von 150 ml (vgl. Arbeitsvorschrift S. 92), entspricht das ausgefallene Pb(OH)Br einem Zuviel an Fluor
3,9*	0,046 n	0,046 n	48	+ 20 mg F
3,6*	0,046 n	0,046 n	48	+ 0,5 mg F
3,5	0,046 n	0,046 n	48	—
3,4	bei allen Konz. in der Wärme u. in der Kälte		48	—**

* Durch das ausfallende Pb(OH)Br ändert sich der p_H-Wert; er muß deshalb laufend kontrolliert werden.

** Das bei $p_H = 3{,}9$ ausgefallene Pb(OH)Br löst sich bei $p_H = 3{,}4$ in der Wärme und fällt innerhalb von 48 Std nicht wieder aus.

Der Tab. 2 kann man entnehmen, daß bei einem p_H-Wert $< 3{,}5$ eine Mitfällung des Hydroxobromides nicht mehr zu befürchten ist. Aus hier nicht aufgeführten Versuchen kann ferner geschlossen werden, daß diese Grenze bei geringerer $PbBr_2$-Konzentration bei einem p_H-Wert von etwa 3,7 liegt.

Da bei dem 48stündigen Stehen an Luft nicht ausgeschlossen war, daß die Bleibromidlösung mit der Kohlensäure der Luft unter Bildung von Bleibromocarbonat* reagiert haben könnte, schien es wünschenswert, die ausgefallenen Niederschläge analytisch und röntgenographisch** zu untersuchen.

Tabelle 3. *Zusammensetzung des basischen Salzes.*

Formel	% Pb	% Br
$PbBr_2$	56,45	43,55
$Pb_2Br_2CO_3$	65,34	25,20
Pb(OH)Br	68,13	26,28
Niederschlag bei $p_H = 3{,}9$	$68{,}1_1$	$26{,}0_5$
Niederschlag bei $p_H = 3{,}6$	$68{,}0_8$	$26{,}1_9$

Wie aus der Tab. 3 zu ersehen ist, handelt es sich bei dem ausgefallenen Niederschlag eindeutig um die Verbindung Pb(OH)Br.

* Dieses Salz gewinnt man durch Einleiten von CO_2 in eine Bleibromidlösung.

** Wir danken Herrn Dozent Dr. Meisel für die Anfertigung der Röntgenaufnahmen.

Dieses Ergebnis wird bestätigt durch die qualitative Auswertung der Röntgenaufnahmen. Das erhaltene Diagramm ist identisch mit dem eines unter NH_4OH-Zugabe gefällten basischen Salzes und zeigt keinerlei Ähnlichkeit mit dem Diagramm des Bleibromocarbonates.

2. Löslichkeit des Bleibromofluorids.

Um wahre Gleichgewichtswerte zu erhalten, wurde die Löslichkeit des Bleibromofluorids auf zweierlei Art bestimmt: 1. durch zweistündiges Rühren von gefälltem PbBrF in H_2O bzw. in $PbBr_2$-Lösungen und 2. durch Ausfällen von PbBrF. Die Werte, die gut miteinander übereinstimmen, sind in Tab. 4 aufgeführt. Es interessierte einmal die Löslichkeit in Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur und zum anderen in saurer Lösung ($p_H = 3{,}4$) in Abhängigkeit von der Konzentration an Bleibromid.

Tabelle 4a. *Löslichkeit von PbBrF in H_2O in Abhängigkeit von der Temperatur.*

t in °C	mg F′/100 ml H_2O *
0	1,4
10	1,8
20	2,2
30	2,8

* Die entsprechenden Zahlen für PbClF nach Stark[2] lauten: 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 mg F′/100 ml. Auf Grund polarographischer Messungen können R. Haul und W. Griess[10] aussagen, daß diese Werte — wohl infolge von Verunreinigungen mit basischem Bleichlorid — um 10% zu hoch sind.

Tabelle 4b. *Löslichkeit von PbBrF in Abhängigkeit von der $PbBr_2$-Konzentration ($p_H = 3{,}4$; $t = 20°$ C)*.

[$PbBr_2$]	mg F′/100 ml Lsg.
0	4,33
0,00193 n	2,95
0,00385 n	1,77
0,00963 n	0,54
0,01926 n	0,24
0,04816 n	< 0,07

* In neutralem Medium scheint die Löslichkeit bedeutend kleiner zu sein, doch haben diese Werte für uns keinen Sinn, da Pb(OH)Cl als weiterer Bodenkörper vorliegen dürfte (vgl. auch Tab. 2).

Während die Temperaturerhöhung (vgl. Tab. 4a) die Löslichkeit in Wasser nur geringfügig vergrößert, wird diese bei $p_H = 3{,}4$ in 0,05 n $PbBr_2$-Lösung (vgl. Tab. 4b) fast um zwei Zehnerpotenzen gegenüber einer $PbBr_2$-freien Lösung erniedrigt. Sie erreicht damit einen sehr günstigen Wert, der mit jeder anderen zur quantitativen Bestimmung benutzten Verbindung verglichen werden kann.

3. Zusammensetzung des Bleibromofluorid-Niederschlages in Abhängigkeit vom p_H*-Wert.*

Entscheidend für die Verwendung von PbBrF zur quantitativen Bestimmung war die Untersuchung der Zusammensetzung dieser Verbindung; ferner war sicherzustellen, ob die bei verschiedenen p_H-Werten gefällten Niederschläge die gleiche Zusammensetzung aufwiesen.

Bei der Herstellung der Niederschläge wurde in Anlehnung an die Arbeitsvorschrift (vgl. S. 92) verfahren. Der p_H-Wert der Lösung wurde im Filtrat mit der Chinhydronelektrode gemessen. Blei und Brom wurden gravimetrisch als $PbSO_4$ bzw. als AgBr bestimmt.

Tabelle 5. *Zusammensetzung des PbBrF-Niederschlages bei verschiedenem* p_H*-Wert während der Fällung.*

p_H	% Pb	% Br
1,5	67,66	26,10
2,5	67,67	26,08
3,4	67,52	26,08
3,5	67,57	26,10
3,5	67,56	26,06
3,5	67,55	26,10
theor. ber.	67,69	26,11

Die Ergebnisse der Tab. 5 lassen erkennen, daß der PbBrF-Niederschlag den Anforderungen entspricht.

4. Abhängigkeit des Fluor-Analysenwertes vom p_H*-Wert.*

Nachdem durch die bisher beschriebenen Versuche die Beeinflussung der Löslichkeit des PbBrF-Niederschlages durch Temperatur, $PbBr_2$-Zusatz usw. bekannt war, interessierte jetzt die Abhängigkeit vom p_H-Wert.

Als lösliches Fluorsalz wurde reinstes Natriumfluorid aus Soda p. a. und Flußsäure p. a. in einer Platinschale hergestellt und anschließend zur Zerstörung von Bifluorid und Silicofluorid 20 min lang im Platintiegel geschmolzen. Das Fluorid wurde in Wasser gelöst und auf ein bestimmtes Volumen verdünnt; der Gehalt der Lösung an Fluor war dadurch genau bekannt (vgl. auch[5]).

Zur Fällung wurde nicht eine $PbBr_2$-Lösung benutzt, sondern die Lösungen von KBr und $Pb(NO_3)_2$ wurden getrennt hinzugegeben. Die Anwendung von Bleiacetat wurde bewußt vermieden, da sonst Gefahr besteht, daß unter Umständen der p_H-Wert der Fällung zu groß werden konnte.

Da die Einstellung des endgültigen p_H-Wertes durch Zugabe von 0,1 n Natronlauge nicht so genau möglich ist — überdies könnte wegen der hohen OH'-Konzentration an der Eintropfstelle eventuell basisches Salz ausfallen —, wurde n Natriumacetat-Lösung hinzugegeben. Nach Tab. 2 braucht bei einem p_H-Wert $< 3{,}5$ ein Ausfallen des Pb(OH)Br nicht befürchtet zu werden.

Tabelle 6. *Abhängigkeit des Fluoranalysenwertes vom p_H-Wert.*

	p_H	mg F′ gegeben	mg F′ gefunden	Δ in %
a) 0,046 n [Pb˙˙]	1,8	99,45	94,40	— 5,1
0,023 n [Br′]	1,9	100,64	96,69	— 3,9
	2,2	100,58	98,37	— 2,2
b) 0,046 n [Pb˙˙]	2,0	87,22	85,88	— 1,5
0,046 n [Br′]	2,0	80,83	79,65	— 1,5
	2,4	85,48	85,56	+ 0,1 [a]
	2,4	86,25	86,23	< — 0,1 [a]
	3,1	45,16	45,08	— 0,2 [a]
	3,2	59,23	59,54	+ 0,4 [a]
c) 0,046 n [Pb˙˙]	3,6	71,57	72,06	+ 0,7
0,011 n [Br′]	3,6	79,05	79,97	+ 1,2

Der Tab. 6 läßt sich entnehmen, daß im Bereich von p_H 2,4—3,2* einwandfreie Analysenzahlen gefunden werden. Bei p_H-Werten < 2,4 findet man Minuswerte, was erklärlich ist, da PbBrF sich leicht in Mineralsäuren löst. In Übereinstimmung mit Tab. 2 findet man bei einem p_H-Wert von 3,6 Pluswerte, da basisches Bleibromid mit ausgefallen ist.

5. Abhängigkeit der Analysenergebnisse von einem Bromidüberschuß.

Erwünscht war, in einer Meßreihe festzustellen, in welchem Ausmaße die Bromidkonzentration (und zwar die nach der Fällung im Überschuß vorhandene), die Genauigkeit der Analysenergebnisse beeinflußt.

Tabelle 7. *Abhängigkeit der Analysenergebnisse von der Br′-Konzentration (p_H=3,0).*

[Br′]	mg F′ gegeben	mg F′ gefunden	Δ in %
0,005	96,49	96,49	± 0
0,006	92,83	92,87	< + 0,1
0,006	93,46	93,14	— 0,3
0,007	92,00	92,46	+ 0,5
0,046	85,35	85,32	< — 0,1
0,046	80,58	80,67	+ 0,1
0,046	89,33	89,20	— 0,1
0,046	77,98	78,17	+ 0,2

Wie Tab. 7 zeigt, ist eine Abhängigkeit nicht festzustellen; man kann vielmehr den Bromidüberschuß nach der Fällung in weiten Grenzen (0,005—0,04 n) variieren.

* Nach Tab. 2 würde der obere Grenzwert sogar erst bei einem p_H-Wert von 3,5 liegen; vgl. dazu den schmalen Bereich (p_H = 4,3—4,7[5, 11]) bei der quantitativen Fällung von PbClF.

6. Fehlergrenze der Analysenmethode.

Wertet man die bei günstigem p_H-Bereich (2,4—3,2) gewonnenen Versuche, wie sie sich aus Tab. 6* und aus Tab. 7 ergeben, aus, so findet man bei einer Einwaage von 60—100 mg Fluor einen mittleren Analysenfehler von 0,2%.

7. Fehlergrenze bei niedrigen Fluor-Einwaagen.

Es interessierte, bei welcher Mindesteinwaage an Fluor die Grenzen unserer Methode liegen, bzw. mit welchen Fehlergrenzen bei kleinen Fluormengen gerechnet werden muß.

Tabelle 8. *Genauigkeit der Analysenergebnisse in Abhängigkeit von der Fluor-Einwaage ($p_H = 3{,}0$; $[PbBr_2] = 0{,}046$ n).*

20—5 mg (titrimetrisch bestimmt)				5—1 mg (gravimetrisch bestimmt)			
mg F′ gegeben	mg F′ gefunden	Δ mg	Δ in %	mg F′ gegeben	mg F′ gefunden	Δ mg	Δ in %
18,90	19,02	+ 0,12	+ 0,6	4,303	4,236	— 0,067	— 1,6
17,29	17,29	± 0	± 0	1,671	1,549	— 0,122	— 7,3
14,17	14,16	— 0,01	± 0	1,488	1,379	— 0,109	— 7,4
13,98	14,07	+ 0,09	+ 0,6	1,152	1,083	— 0,069	— 6,0
$10{,}00_7$	$9{,}86_5$	$-0{,}14_2$	— 1,4				
$7{,}84_9$	$7{,}86_0$	$+0{,}01_1$	+ 0,1				

Man kann der Tab. 8 entnehmen, daß die von uns vorgeschlagene Methode bei Einwaagen von 5—20 mg noch durchaus einwandfreie Werte gibt. Bei Einwaagen unter 5 mg ist die gravimetrische Bestimmung mit einem Fehler bis —7% behaftet; diese Differenz dürfte sich erniedrigen, wenn nicht in 25 ml, sondern in 10 ml Gesamtflüssigkeitsvolumen gearbeitet wird.

Arbeitsvorschrift.

Bei der im folgenden gegebenen Arbeitsvorschrift hat uns maßgeblich der Gedanke geleitet, daß zunächst in stärker saurer Lösung gefällt wird und erst nach dem Erkalten der günstigste p_H-Wert von $\sim 3{,}2$ eingestellt wird. In Anlehnung an die Fällungsvorschriften für Bleichlorofluorid und auf Grund weiterer Beobachtungen, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll, schlagen wir folgende Arbeitsvorschrift vor:

Die wäßrige Lösung mit einem Gehalt zwischen 70—100 mg Fluor wird in einem 250 ml-Becherglas mit 50 ml 0,2 n KBr-Lösung und mit soviel 1 n Salpetersäure versetzt, bis sie gegen Dimethylgelb umschlägt. Nach Zugabe von weiteren 2 ml n Salpetersäure wird auf 60—80° er-

* Nur die durch [a] gekennzeichneten Werte. .

wärmt und langsam mit 35 ml 0,4 n $Pb(NO_3)_2$-Lösung gefällt. Danach wird das Flüssigkeitsvolumen durch Zugabe von Wasser auf 150 ml gebracht. Nach dem Erkalten der Lösung werden tropfenweise etwa 2 ml n Natriumacetat-Lösung hinzugegeben, bis die Farbe von Dimethylgelb — meist ist eine erneute Zugabe von 4—5 Tropfen Indicatorlösung notwendig — von Rot nach Orange umzuschlagen beginnt*.

Nach frühestens 5 Std kann der Niederschlag durch einen Glasfiltertiegel G3 filtriert werden. Das Becherglas wird einmal mit wenig Wasser (~ 4 ml), darauf zweimal mit gesättigter PbBrF-Lösung (zusammen ~ 10 ml) und schließlich nochmals mit wenig Wasser (~ 3 ml) ausgespült. Dabei ist es nicht nötig, den Niederschlag vollständig in den Tiegel zu überführen, da die anschließende Titration in dem gleichen Becherglas durchgeführt wird. Dazu bringt man den Tiegel in das Becherglas, gibt bis zur Höhe des oberen Tiegelrandes Wasser hinzu und versetzt mit 50—60 ml (je nach dem Fluorgehalt) eingestellter 0,1 n $AgNO_3$-Lösung.

Nach Zugabe von 3 ml konz. Salpetersäure wird unter Rühren auf 70—80° erhitzt, wobei das PbBrF unter gleichzeitiger Bildung von AgBr sich löst und der Indicator zerstört wird. Ohne daß der AgBr-Niederschlag abfiltriert zu werden braucht, kann nach Erkalten der Lösung mit 0,1 n NH_4SCN-Lösung zurücktitriert werden. Der Verbrauch von 1 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung entspricht 1,9 mg Fluor.

Wie bereits betont worden ist, liefert die Vorschrift im Bereich von 100—50 mg Fluor befriedigende Werte.

Handelt es sich jedoch um eine genaue Bestimmung kleiner Mengen, so ist eine Fällung mit kleinerem $PbBr_2$-Überschuß zu empfehlen. Als Richtzahlen kann man die Angaben der Tab. 9 benutzen.

Tabelle 9. *Ermittlung des günstigsten Überschusses an Fällungsmittel bei annähernd bekanntem Fluorgehalt.*

$PbBr_2$ benötigt zur Fällung für je 10 mg F'	$PbBr_2$ als Überschuß für je 10 ml Flüssigkeitsvolumen
2,5 ml 0,2 n KBr-Lsg.	2 ml 0,2 n KBr-Lsg.
2,5 ml 0,4 n $Pb(NO_3)_2$-Lsg.	1 ml 0,4 n $Pb(NO_3)_2$-Lsg.

Beispiel: Erwartet werden *30* mg F'; die Fällung soll in *50* ml Gesamtvolumen durchgeführt werden.

0,2 n KBr-Lsg.: 7,5 ml	+	10 ml	= *17,5* ml
0,4 n $Pb(NO_3)_2$-Lsg.: 7,5 ml	+	5 ml	= *12,5* ml

Man beachte, daß zur PbBrF-Fällung ein Pb : Br-Verhältnis 1 : 1 benötigt wird, während in der $PbBr_2$-Lsg. das Verhältnis 1 : 2 ist.

* Das Umschlagsgebiet liegt bei p_H 3—4; der einzustellende Wert der Lösung soll zwischen 3—3,4 liegen.

Schlußbemerkung.

Unsere Versuche zur Charakterisierung der PbBrF-Fällung sind noch nicht abgeschlossen. Die bisherigen Untersuchungen lassen aber jetzt schon den Schluß zu, daß in allen Fällen, bei denen bisher die PbClF-Methode verwandt wird, zumindest mit gleicher Genauigkeit die Fällung des Fluors als PbBrF benutzt werden kann. Die letztere bietet eine Reihe von Vorteilen, auf die wir bereits eingangs hingewiesen haben. Darüber hinaus dürfte man in einzelnen Fällen, bei denen bisher ein Schmelzaufschluß der Probe erforderlich war, ohne diesen auskommen.

Über Versuche, die in diese Richtung zielen, soll zu einem späteren Zeitpunkt berichtet werden. Hier sei nur erwähnt, daß gefälltes CaF_2 sich innerhalb kurzer Zeit mit $PbBr_2$-Lösung unter den Bedingungen unserer Analysenvorschrift quantitativ zu PbBrF umsetzt. Der Fluorgehalt wurde mit einer Genauigkeit von + 0,3% gefunden.

Zusammenfassung.

Auf Grund der experimentellen Unterlagen kann eine Analysenvorschrift für die maßanalytische Bestimmung des Fluors nach Fällung als Bleibromofluorid gegeben werden. Verglichen mit der Methode von Starck-Hawley weist die Abscheidung als Bromofluorid bei sicherlich gleicher Genauigkeit des Verfahrens verschiedene Vorzüge auf.

Den Herren Prof. Dr. W. Fischer und Direktor Dr. H. Ramstetter möchten wir für das große Interesse danken, das sie dieser Arbeit entgegengebracht haben. Fräulein H. Mosel unterstützte uns freundlicherweise bei den Versuchen.

Literatur.

[1] Willard, H. H., u. O. B. Winter: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **5**, 7 (1933); vgl. diese Z. **96**, 213 (1934). Über die verschiedenen Abänderungsvorschläge der ursprünglichen Methode vgl. R. Klement, „Fluor" in dem von W. Fresenius und G. Jander herausgegebenen Handbuch der analytischen Chemie, Teil III, Bd. 7 a α (Springer-Verlag, Berlin 1950). — [2] Starck, G.: Z. anorg. Chem. **70**, 173 (1911); vgl. diese Z. **51**, 61 (1912). — [3] Hawley, F. F.: Ind. Eng. Chem. **18**, 573 (1926); vgl. diese Z. **71**, 403 (1927). — [4] Fischer, J., u. H. Peisker: diese Z. **95**, 225 (1933). — [5] Kapfenberger, W.: Aluminium **24**, 428 (1942). — [6] Specht, F.: Z. anorg. Chem. **231**, 181 (1937). — Specht, F., u. A. Hornig: diese Z. **125**, 161 (1943). — [7] Wassiljew, A. A.: Chem. J. Ser. B: J. Angew.Chem. (russ.) **9**, 747 (1936). Soweit wir feststellen konnten, ist dieser kurzen vorläufigen Mitteilung keine weitere gefolgt. — [8] Vgl. dazu z. B. Karaoglanov, Z. u. D. Tschawdarov: Z. anorg. Chem. **187**, 273 (1930); **196**, 384 (1931). — [9] Baxter, G. F., u. Mitarb.: J. Amer. Chem. Soc. **37**, 1023, 1034 (1915). — [10] Haul, R., u. W. Griess: Z. anorg. Chem. **259**, 42 (1949); vgl. diese Z. **129**, 415 (1949). — [11] Rüdorff, W., u. G. Rüdorff: Z. anorg. Chem. **253**, 281 (1947).

Priv.-Dozent Dr. P. Ehrlich, Hannover, Callinstraße 46.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Mainz, anorg.-analyt. Abteilung.

Die Bestimmung des Platins mit Tetraphenylarsonium-Ion*.

Von

HELMUT BODE.

(Eingegangen am 9. März 1951.)

Tetraphenylarsonium gibt mit verschiedenen Anionen, dazu gehören auch die Halogenosäuren einiger Metalle[1, 2], schwerlösliche Verbindungen.

Versuche, H_2PtCl_6 mit Tetraphenylarsonium zu fällen, führten nicht zu befriedigenden Ergebnissen. Weder durch Steigern der HCl-Konzentration, noch durch NaCl-Zusatz oder durch Kühlen mit Eis vor dem Filtrieren ließen sich die stets vorhandenen Minuswerte beseitigen, ebensowenig durch eine Steigerung des Reagensüberschusses**.

Dagegen eignet sich die mit H_2PtBr_6 entstehende Verbindung $[(C_6H_5)_4As]_2PtBr_6$ gut zur gravimetrischen und titrimetrischen Bestimmung des Platins. Ihre Löslichkeit in 0,15 n Bromwasserstoffsäure beträgt 0,19 mg entsprechend 26 μg Platin je 100 ml, in einer an Reagens 0,001 n Lösung wird sie bei gleicher Acidität soweit erniedrigt, daß sich Platin in 100 ml eben noch mit $SnCl_2$ erkennen läßt***.

Tabelle 1. *Einfluß anwesender Chloride auf die Niederschlagsgewichte.*

Acidität n	Cl' n	Br' n	Br'/Cl'	Niederschlagsgewicht gefunden	Niederschlagsgewicht berechnet	Fehler mg	Fehler %
0,15	2,00	0,15	0,075	28,48	32,11	— 3,63	— 11,31
0,15	0,35	0,15	0,43	29,37	32,11	— 2,74	— 6,83
0,25	0,25	0,50	2,0	48,58	52,12	— 3,54	— 6,78
0,25	0,25	1,00	4,0	47,15	48,87	— 1,72	— 3,52
0,25	0,25	2,50	10,0	44,81	46,14	— 1,33	— 2,88

Die Probelösung muß zur völligen Überführung des Platins in $(PtBr_6)''$ und zum Verjagen etwa vorhandener Salzsäure mit Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht werden, um zu verhindern, daß sich bei Anwesenheit von Chloriden gemischte Halogenkomplexe bilden, die zu geringe Niederschlagsgewichte bedingen würden.

* Herrn Prof. Dr. W. GEILMANN zum 60. Geburtstag gewidmet.

** Die Probelösung war nach der Fällung bis zu 0,35%ig an überschüssigem Fällungsmittel.

*** Zur Bestimmung des gelösten Platins wurde die Lösung zur Trockne gedampft und die organische Substanz mit H_2SO_4 und HNO_3 zerstört und der Rückstand vor dem Anstellen der Prüfung mit Königswasser aufgekocht.

Die Fehler nehmen zwar mit steigendem Br′-Überschuß ab, bleiben aber auch bei 10fachem Überschuß noch beträchtlich.

Acidität und Brom-Ionenkonzentration der zu fällenden Flüssigkeit können in weiten Grenzen schwanken, ohne daß Störungen der Bestimmung auftreten, allerdings darf die Brom-Ionenkonzentration nicht unter 0,1 n sinken.

Tabelle 2. *Einfluß der Acidität und der Konzentration an NaBr auf die Fällung von Pt.*

HBr n	NaBr n	mg Platin angewandt	mg Platin gefunden	Fehler mg	Fehler %
0,0	0,5	4,35	4,34	— 0,01	— 0,2
0,03	—	4,35	4,27	— 0,08	— 1,9
0,15	—	4,35	4,35	± 0,00	± 0,0
0,15	0,40	4,35	4,32	— 0,03	— 0,7
0,15	1,20	4,35	4,35	± 0,00	± 0,0
0,60	—	4,35	4,38	+ 0,03	+ 0,7
1,40	—	4,35	4,36	+ 0,01	— 0,2

Nitrate, die vom Lösen der Probe herstammen, verursachen in neutraler Lösung keine Störung, mit steigender Acidität nimmt jedoch die Tendenz zu Plusfehlern zu, bis schließlich völlig unbrauchbare Werte erhalten werden.

Tabelle 3. *Einfluß von Nitraten auf die Fällung des Platins.*

Acidität n	NO_3' n	Br′ n	mg Platin angewandt	mg Platin gefunden	Fehler mg	Fehler %
0,0	0,50	0,50	3,94	3,93	— 0,01	— 0,25
0,0	1,0	0,50	4,03	4,03	± 0,00	± 0,0
0,0	2,0	0,50	3,23	3,22	— 0,01	— 0,31
0,10	0,50	0,10	3,63	3,61	— 0,02	— 0,55
0,30	0,10	0,30	4,17	4,18	+ 0,01	+ 0,24
0,30	0,20	0,30	5,39	5,39	± 0,00	± 0,0
0,30	0,30	0,30	3,94	3,93	— 0,01	— 0,25
0,30	0,50	0,30	4,49	4,51	+ 0,02	+ 0,45
0,33	0,03	0,30	2,13	2,11	— 0,02	— 0,95
0,36	0,06	0,30	1,98	1,99	+ 0,01	+ 0,05
0,39	0,09	0,30	1,92	1,89	— 0,03	— 1,50
0,42	0,12	0,30	2,26	2,33	+ 0,07	+ 3,10
0,48	0,18	0,30	2,24	2,30	+ 0,06	+ 2,70
0,54	0,24	0,30	1,99	2,26	+ 0,27	+ 12,0
0,60	0,30	0,30	2,14	3,59	+ 1,45	+ 67,5
0,90	0,60	0,30	2,14	4,85	+ 2,71	+ 127

Die Überwerte bei höherer Acidität sind nicht auf etwa mitfallendes Tetraphenylarsoniumnitrat zurückzuführen, sondern auf Ausfällung von

$[(C_6H_5)_4As]Br_3$, das sich als gelblichbrauner Niederschlag bildet*, wenn durch die Wechselwirkung von HNO_3 und HBr freies Brom entsteht. Dies kann soweit führen, daß bei Anwesenheit von viel freiem Brom und nicht hinreichendem Reagenszusatz das Reagens quantitativ als Bromverbindung ausfällt, während Platin in Lösung bleibt. Dies geht aus den Zahlen der Tabelle 4 hervor, die so erhalten wurden, daß in die zum Sieden erhitzten Lösungen, in denen freies Brom vorhanden war, 5,0 bzw. 10,0 ml einer etwa 0,02 m Tetraphenylarsoniumchloridlösung gegeben wurden, die an sich zur quantitativen Fällung des anwesenden Platins ausgereicht hätten. Die entstandenen Niederschläge wurden ausgewogen und mit den aus den angewandten Reagensmengen nach der Formel $[(C_6H_5)_4As]Br_3$ berechneten Gewichten verglichen. Im Filtrat wurde nach Verkochen des Broms und Neutralisieren der Lösung eine nochmalige Fällung mit Tetraphenylarsonium vorgenommen, wobei sich zeigte, daß das gesamte angewandte Platin im Filtrat vorlag.

Tabelle 4. *Fällung von $[(C_6H_5)_4As]Br_3$ aus Br′ und Br_2 enthaltender Lösung.*

Acidität	NO_3'	Br′	mg $[(C_6H_5)_4As]Br_3$		mg Platin		Fehler
n	n	n	gefunden	berechnet	angewandt	im Filtrat	gef. mg
0,5	0,5	0,5	112,84	112,84	6,71	6,73	+ 0,02
0,5	0,5	0,5	56,17	56,42	4,79	4,77	— 0,02
1,0	0,5	1,0	56,59	56,42	3,93	3,90	— 0,03
1,0	0,5	1,0	111,74	112,84	8,69	8,69	± 0,00

Auch aus einem Volumen von etwa 100 ml können noch Platinmengen von einigen Milligrammen mit befriedigender Genauigkeit gefällt werden, wenn die Konzentration der Brom-Ionen und des überschüssigen Fällungsmittels ausreichend hoch ist, jedoch wird man zur Ersparnis an Reagens und wegen der größeren Bequemlichkeit des Arbeitens das Volumen so klein wie möglich halten.

Tetraphenylarsonium läßt sich auch jodometrisch bestimmen[1]. Der dabei ausfallende braune Niederschlag von $[(C_6H_5)_4As]J_3$ macht eine Erkennung des Endpunktes mit Hilfe der Jod-Stärke-Reaktion unmöglich, jedoch ist er potentiometrisch zu erfassen. Die Titration kann sowohl in saurer als auch in mit $NaHCO_3$ neutralisierter Lösung durchgeführt werden. Die im Verlauf der Titration gemessenen Potentialwerte fallen zuerst ab, um kurz vor dem Äquivalenzpunkt konstant zu werden. Im Äquivalenzpunkt steigt das Potential dann steil an. Die Einstellung des Potentials in der Nähe des Äquivalenzpunktes erfordert nach jeder Zugabe von Titrationsflüssigkeit etwa 2 min. Danach

* Dieser Niederschlag unterscheidet sich in seiner Farbe kaum von der entsprechenden Platinverbindung.

ist die Bestimmung des Platins in der Weise möglich, daß man den bei der Fällung mit abgemessener Reagensmenge nicht verbrauchten Überschuß titriert.

Tabelle 5. *Titration des Reagensüberschusses von der Platinfällung.*

Acidität	mg Platin		Fehler	
	angewandt	gefunden	mg	%
0,15 n	5,05	4,98	— 0,07	— 1,4
,,	5,36	5,36	± 0,0	± 0,0
,,	4,92	4,90	— 0,02	— 0,4
,,	4,39	4,35	— 0,04	— 0,9
,,	6,88	6,84	— 0,04	— 0,6
,,	4,40	4,43	+ 0,03	+ 0,7
,,	5,59	5,50	— 0,09	— 1,6
,,	8,15	8,18	+ 0,03	+ 0,4
Mit $NaHCO_3$	6,88	6,88	± 0,0	± 0,0
neutralisiert	5,62	5,65	+ 0,03	+ 0,5
,,	5,66	5,62	— 0,04	— 0,7
,,	5,81	5,84	+ 0,03	+ 0,5
,,	8,80	8,77	— 0,03	— 0,3
,,	7,06	6,93	— 0,15	— 2,2
,,	5,61	5,65	+ 0,04	+ 0,7
,,	5,38	5,39	+ 0,01	+ 0,2

Um den Einfluß von Nitraten auf diese Titration zu prüfen, wurden reine Tetraphenylarsoniumlösungen mit unterschiedlichen Mengen an $NaNO_3$ versetzt und dann mit J-KJ-Lösung titriert. In allen Fällen war der Verbrauch geringer als beim Fehlen von Nitraten, auch wenn vor Beginn der Titration mit $NaHCO_3$ neutralisiert wurde. Nitrate sind daher zu vermeiden, wenn die Bestimmung des Platins durch Titration des Reagensüberschusses erfolgen soll.

Für die Platinbestimmung mit Tetraphenylarsonium wurde folgende *Arbeitsvorschrift* gewählt:

Reagenzien: 1. 0,02 m Tetraphenylarsoniumbromidlösung. 9,26 g krystallisierten Tetraphenylarsoniumbromids[3] werden mit 5 ml 40%iger Bromwasserstoffsäure zu 1000 ml gelöst.

2. 40%ige Bromwasserstoffsäure D = 1,38.

3. 0,2 n Bromwasserstoffsäure.

4. Waschflüssigkeit. 0,2 n Bromwasserstoffsäure mit $[(C_6H_5)_4As]_2PtBr_6$ bei Zimmertemperatur gesättigt.

5. 0,02 n J-KJ-Lösung.

Die das Platin enthaltende Lösung wird mit einigen ml 40%iger Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht. Dann wird für Mengen von 1—10 mg Platin mit 10—20 ml 0,2 n HBr-Lösung aufgenommen, zum Sieden erhitzt und in die siedende Lösung die Fällungsflüssigkeit (Lösung 1) tropfenweise in nicht zu großem Überschuß zugegeben (1 ml einer exakt 0,02 m Tetra-

phenylarsoniumlösung ist 1,9523 mg Platin äquivalent). Man rührt durch, bis sich der orangefarbene Niederschlag zusammengeballt hat, läßt auf Zimmertemperatur abkühlen, was durch Einstellen in kaltes Wasser beschleunigt werden kann, und filtriert durch einen Filtertiegel ab. Zum Überführen des Niederschlages aus dem Fällungsgefäß auf das Filter verwendet man das Filtrat. Nach dem Trockensaugen wird einmal mit wenig kalter 0,2 n Bromwasserstoffsäure gewaschen.

Soll die maßanalytische Bestimmung folgen, so gibt man das Filtrat mit der Waschsäure in das Fällungsgefäß zurück und titriert den Reagensüberschuß mit 0,02 n J-KJ-Lösung zurück, wobei ein Platinblech als Ableitung und eine Kalomelelektrode als Bezugselement verwendet werden. Bei der Titration sind lebhaftes Rühren und langsames Zugeben der Titrationsflüssigkeit in der Nähe des Äquivalenzpunktes notwendig. Kurz vor dem Erreichen des Äquivalenzpunktes gibt man je 25 ml 2 g NaCl zur Verschärfung des Potentialsprunges zu und titriert bis zum Sprung.

Für die gewichtsanalytische Bestimmung wäscht man den Niederschlag mit der Waschflüssigkeit (Lösung 4) aus. Nach dem Trocknen bei 105—110° C wird als $[(C_6H_5)_4As]_2PtBr_6$ ausgewogen. Der Umrechnungsfaktor auf Platin ist 0,1355 ($\log F = 0{,}13180 - 1$)*.

Tabelle 6. *Beleganalysen.*

mg Platin angewandt	mg Platin gefunden gravimetrisch Fehler			titrimetrisch Fehler		
	mg	mg	%	mg	mg	%
0,086	0,085	— 0,001	— 1,5			
0,136	0,141	+ 0,005	+ 3,5			
0,186	0,185	— 0,001	— 0,5			
0,281	0,287	+ 0,006	+ 3,0			
0,482	0,490	+ 0,008	+ 1,6			
0,805	0,796	— 0,009	— 1,1	0,810	+ 0,005	+ 0,6
0,895	0,894	— 0,001	— 0,1	0,850	— 0,45	— 5,6
1,135	1,145	+ 0,01	+ 0,9			
2,26	2,28	+ 0,02	+ 0,9			
3,35	3,31	— 0,04	— 1,2	3,34	— 0,01	— 0,3
4,35	4,37	+ 0,02	+ 0,5	4,33	— 0,02	— 0,5
5,62	5,63	+ 0,01	+ 0,2	5,65	+ 0,03	+ 0,6
6,88	6,88	± 0,0	± 0,0	6,80	— 0,08	— 1,1
7,97	7,94	— 0,03	— 0,4			
8,80	8,77	— 0,03	— 0,3	8,77	— 0,03	— 0,3
17,88	17,82	— 0,06	— 0,3			

Tabelle 6 gibt die nach dem vorstehenden Verfahren erhaltenen Werte. Die angewandten Platinmengen wurden mit einer Wägebürette abgemessen. Sie sind noch auf 1 μg genau. Bei der Wägung der Filtertiegel auf der Halbmikrowaage wurde ein gleicher, etwas leichterer Tiegel als Gegengewicht benutzt, so daß Unterschiede im Auftrieb infolge von Dichteänderungen der Luft zwischen den Wägungen weitgehend ausgeschaltet wurden.

* Die Dichte dieses Niederschlages ist bei 20° C $1{,}97_5$.

45 gravimetrische Bestimmungen mit Mengen von 1—10 mg ergaben einen mittleren Fehler der Einzelbestimmung von 0,6% während bei 20 Bestimmungen an Mengen unter 1 mg sich ein solcher von 1,3% ergab. Die titrimetrische Bestimmung erweist sich als etwas weniger genau.

Störungen: Anwesende Platinmetalle und Gold stören, so daß eine Abtrennung des Platins der eigentlichen Bestimmung vorausgehen muß. Über Störungen durch andere Anionen vergleiche [1].

Zusammenfassung: Platin läßt sich, wenn es als $PtBr_6''$ vorliegt, quantitativ mit Tetraphenylarsonium fällen. Das Verfahren ist wegen des günstigen Faktors besonders für kleine Platinmengen geeignet. Die Platinbestimmung kann sowohl gravimetrisch als auch titrimetrisch erfolgen.

Literatur.

[1] Willard, H. H., u. G. M. Smith: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **11**, 305 (1939). — [2] Flagg, J. F.: „Organic Reagents", Intersc. Publishers. S. 243/45. New York 1948. — [3] Blicke u. Mitarb.: J. Amer. chem. Soc. **55**, 3056 (1933); **57**, 720 (1935) **61**, 88 (1939).

Dr. Helmut Bode (22b) Mainz, Universität, Chemisches Institut, Anorganisch-analytische Abteilung.

Aus dem Institut für Mikrochemie und Geochemie d. Techn. Hochschule Graz.

Über den mikroanalytischen Nachweis einiger Metall-Ionen*.

Von

Wilhelm Prodinger und Herta Kral.

(Eingegangen am 12. Februar 1951).

Gelegentlich von Studien über die katalytische Wirkung von Schwermetallen sahen wir uns vor die Aufgabe gestellt, Mn^{++}-, Cu^{++}- und Co^{++}-Ionen in Konzentrationen von etwa 0,25 mg Metall-Ion je ml und darunter nebeneinander nachzuweisen. Da bei diesen geringen Metallmengen die Anwendung des normalen Analysenganges von vornherein ausgeschlossen war, suchten wir die Aufgabe unter Zuhilfenahme hochempfindlicher organischer Reagenzien zu lösen.

Dies ist uns auch, wie im folgenden gezeigt wird, gelungen.

Für den *Mangan*nachweis verwendeten wir die von Trillat[1] angegebene und von J. Tillmans u. H. Mildner[2] modifizierte Reaktion mit Arnolds Reagens (p,p'-Tetramethyldiamino-diphenylmethan). Über

* Herrn Prof. Dr. W. Geilmann zum 60. Geburtstag gewidmet.

diese Reaktion und die durch sie ermöglichte colorimetrische Mangan-bestimmung wurde unlängst ausführlich berichtet[3].

Zum Nachweis geringer *Kupfer*mengen neben den oben genannten Metallen schien uns die von G. Spacu u. C. G. Macarovici[4] angegebene Reaktion mit Benzidin und Kaliumjodid wegen ihrer hohen Empfindlichkeit (1 : 2000000) besonders geeignet, obwohl über die Reaktion noch einige Unklarheiten herrschen[5].

Da es uns — vorläufig — nur darum zu tun war, die Brauchbarkeit der Reaktion für den Kupfernachweis eindeutig festzustellen, haben wir nur die analytische Seite der Reaktion genauer untersucht und können, in Übereinstimmung mit der seinerzeit von W. Prodinger[5] geäußerten Ansicht, auf Grund unserer Versuche folgendes aussagen:

Die Reaktion tritt in kupferfreiem Medium bei Anwendung jodatfreien Kaliumjodids nicht ein, daher ist ein entstehender blauer Niederschlag, bei Abwesenheit von Oxydationsmitteln, ein eindeutiger Nachweis von Cu^{++}-Ion. Da wir außerdem nachweisen konnten, daß Mangan und Kobalt unter den Bedingungen des Kupfernachweises mit Benzidin und Kaliumjodid nicht reagieren, ist der Kupfernachweis auch in Gegenwart dieser Metalle eindeutig zu erbringen.

Für den *Kobalt*nachweis suchten wir anfänglich die von G. Spacu u. J. Dick[6] angegebene Reaktion mit Pyridin und NH_4SCN (Bildung der pfirsichblütenfarbigen Verbindung $[CoPy_4](SCN)_2$) heranzuziehen, da uns die Empfindlichkeit dieser Reaktion höher schien, als die der Vogelschen Reaktion[7]. Da wir aber im Verfolg unserer Arbeiten für beide Reaktionen die gleiche Erfassungsgrenze von 0,01 mg Co/ml feststellen konnten, haben wir in der Folge nur noch die Vogelsche Reaktion verwendet. Da nach den Literaturangaben die Reaktion in Acetonlösung an Empfindlichkeit gewinnt, haben wir auch den Kobaltnachweis unter Zusatz von Aceton studiert und fanden, daß bei Anwendung von 5 Tropfen gesättigter Ammoniumrhodanidlösung und 50 Tropfen Aceton noch 3 μg Co deutlich nachweisbar sind. Bei 2 μg Co ist die Reaktion bereits unsicher. Die Reaktion schien uns geeignet zur quantitativen colorimetrischen Bestimmung, weshalb wir einige orientierende Versuche durchführten, über die wir später berichten werden[8].

Für den qualitativen Nachweis, der in Gegenwart von Mangan und Kupfer zu erbringen war, verwendeten wir die Vogelsche Reaktion jedoch in der allgemein üblichen Form, d: h. wir schüttelten die komplexe Kobaltverbindung mit einem Gemisch von 1 Rt. Amylalkohol mit 10 Rtn. Äther aus. Auf diese Weise läßt sich der Kobaltnachweis einwandfrei neben Kupfer durchführen, da bekanntlich das aus Kupfersalzlösungen durch Ammoniumrhodanid und schweflige Säure gefällte Kupfer(I)-rhodanid in Amylalkohol-Äther unlöslich ist. Man versetzt also die Kupfer und Kobalt enthaltende Lösung mit einem Überschuß einer

gesättigten Ammoniumrhodanidlösung, fügt einige Tropfen konzentrierte schwefelige Säure hinzu, überschichtet mit dem Amylalkohol-Äthergemisch und kann nach kurzem Durchschütteln das Kobalt durch die Blaufärbung der Amylalkohol-Ätherschicht nachweisen.

Wir haben den Kobaltnachweis neben Kupfer auch bei Gegenwart von Aceton durchgeführt und konnten auch in diesem Falle gute Ergebnisse erzielen, obwohl betont werden muß, daß dieser Nachweis durch Anwendung zweier miteinander nicht mischbarer Flüssigkeiten leichter zu führen ist.

Selbstverständlich ist der störende Einfluß des Eisens entweder durch die bekannten Maskierungsmittel (Ammoniumacetat oder Weinsäure, bzw. Natriumpyrophosphat oder Phosphorsäure) zu eliminieren. Wir zogen jedoch, um eine für den Mangannachweis schädliche p_H-Verschiebung[3] zu vermeiden, die Ausätherung des Eisens vor, so daß wir sämtliche Nachweise in eisenfreien Lösungen durchführten.

Über die Empfindlichkeit bzw. die Erfassungsgrenze der verwendeten Nachweise ist folgendes zu sagen: Der Kupfernachweis mit Benzidin und Ammoniumrhodanid hat die Erfassungsgrenze von 0,01 mg Cu/ml. Der Kobaltnachweis mit Ammoniumrhodanid und Pyridin weist, wie auch der Nachweis mittels der Vogelschen Reaktion dieselbe Erfassungsgrenze von 0,01 mg Co/ml auf. Bei Ausführung auf der Tüpfelplatte lassen sich noch 0,5 μg Cu bzw. 0,5 μg Co im Mikrotropfen nachweisen.

Zusammenfassung.

Es wurden die Nachweisreaktionen für Kupfer und Kobalt mit Benzidin und Ammoniumrhodanid bzw. Pyridin und Ammoniumrhodanid einem eingehenden Studium unterzogen. Mit Hilfe der genannten Reagenzien lassen sich diese Metalle nebeneinander einwandfrei nachweisen. Die Nachweisreaktion des Kupfers mit Benzidin und Ammoniumrhodanid wird durch Mangan und Kobalt nicht gestört.

Da in einer früheren Arbeit festgestellt werden konnte, daß der Mangannachweis mit Arnolds-Reagens durch Kupfer und Kobalt nicht gestört wird, sind für sämtliche 3 Metalle Nachweisreaktionen angegeben, die ohne Trennung von den anderen durchzuführen sind.

Literatur.

[1] Trillat: Compt. rend. **136**, 1205 (1903). — Chem. Zbl. **1903**, II, 68. — [2] Tillmans, J., u. H. Mildner: J. Gasbel. **57**, 496 (1914); vgl. diese Z. **61**, 302 (1922). — [3] Prodinger, W.: Vortr. 1. Internat. Mikrochemie-Kongreß Graz; Mikrochemie ver. m. Microchimica Acta XXXVI (im Druck). — [4] Spacu, G., u. C. G. Macarovici: Diese Z. **102**, 350 (1935). — [5] Vgl. die Zusammenstellung in Prodinger, W.: Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse, II. Aufl. (1939) S. 177f. — [6] Spacu, G., u. J. Dick: Diese Z. **71**, 97 (1927); vgl. auch Martini:

Mikrochemie **7**, 30 (1929) bzw. Heller, K.: Mikrochemie **12**, 375 (1933). — [7] Vogel, H. W.: Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 2314 (1882); vgl. diese Z. **21**, 563 (1882). — Treadwell, F. P.: Z. anorg. Ch. **26**, 108 (1901); vgl. diese Z. **44**, 220 (1905). — [8] Vgl. auch E. Stengel: Die Chemie **56**, 47 (1943); B. Mader: Die Chemie **56**, 215, (1943).

Dr. W. Prodinger, Mödling b. Wien, Badstr. 29.

Aus dem Entwicklungslaboratorium der Firma A. Zankl Söhne, Lack- und Farbenwerke Graz-Gösting.

Über quantitative Sulfidfällungen mittels Thioacetamid in der Mikroanalyse*.

Von

H. Flaschka.

(Eingegangen am 14. Oktober 1950.)

A. Allgemeines.

Das angestrebte Endziel der analytischen Chemie ist, irgendein Kation oder Anion neben beliebig vielen anderen direkt, d. h. ohne vorherige Trennungen in einfacher Art nachzuweisen bzw. quantitativ zu bestimmen. Wenn man von der Spektralanalyse absieht und allein die Analyse „auf nassem Wege" ins Auge faßt, muß festgestellt werden, daß wir uns diesem Ziele seit der Einführung organischer Reagenzien ein gutes Stück genähert haben. Ob es auf diese Art je ganz erreicht werden kann, soll hier nicht diskutiert werden. Wenngleich einige recht spezifische und selektive Reaktionen gefunden wurden, wird bei dem derzeitigen Stand der Dinge, wenn es sich um die Analyse eines Vielstoffgemisches handelt, eine Aufschlüsselung in Gruppen notwendig werden. Ob es sich nun um eine Gruppenteilung nach dem klassischen Schwefelwasserstoffgang oder die Zerlegung mit Oxin oder nach neuesten Untersuchungen in Carbatgruppen[1] handelt, ist nebensächlich. Untersuchungen, die Verbesserungen in bezug auf Gruppentrennungen zum Ziele haben, sind auch heute noch immer sehr wertvoll.

Wenngleich das Arbeiten mit Schwefelwasserstoff keineswegs zu den Annehmlichkeiten analytischer Betätigung gehört, so wird doch immer wieder auf dieses Reagens zurückgegriffen. Einmal ist die durchwegs stark ausgeprägte Schwerlöslichkeit der in Frage kommenden Sulfide von großem Vorteil, zum anderen liegen über dieses Gebiet so zahlreiche und eingehende Untersuchungen vor, daß man in den meisten Fällen mit hoher Sicherheit von vornherein über Erfolg oder Mißerfolg einer Abscheidung oder Trennung Aussagen wird machen können. Daß im übrigen

* Herrn Prof. Dr. W. Geilmann zum 60. Geburtstag gewidmet.

trotz der Vielzahl von Publikationen dieses Thema noch keineswegs erschöpft ist, zeigt die Tatsache, daß bis in die jüngste Zeit Untersuchungen mit zum Teil grundlegenden Ergebnissen angestellt wurden (vgl. z. B. Ostroumow[2]).

Wird nun schon in der quantitativen Makroanalyse das Arbeiten mit Schwefelwasserstoff vielfach als ein großes aber notwendiges Übel angesehen, dann ist das in der Mikroanalyse noch im höheren Maße der Fall. Beim Gebrauch von Schwefelwasserstoff bleiben meist erhebliche Mengen von Substanz am Einleitrohr haften, was bei den ohnehin geringen Mengen besonders stark ins Gewicht fällt. Bloßes Aufblasen des Gases ist sehr zeitraubend und führt darüberhinaus oft überhaupt nicht zum Ziel. Es ist daher verständlich, daß man in der Mikrochemie noch viel mehr bestrebt ist, den Schwefelwasserstoff auszuschalten, als in der Makrochemie, zumal ja wegen der ungünstigen Umrechnungsfaktoren von Sulfidfällungen diese ohnehin schon stark verminderte Bedeutung besitzen.

Für die Makroanalyse haben innerhalb der Schwefelwasserstoffgruppe H. Flaschka und H. Jakobljewich[3] in einer Reihe von Arbeiten bewiesen, daß man alle Unannehmlichkeiten des Schwefelwasserstoffes durch Verwendung von Thioacetamid umgehen kann. Der Kippsche Apparat kommt in Wegfall, kein Haftenbleiben an einem Einleitrohr ist zu befürchten, die Geruchsbelästigung ist völlig beseitigt, die Niederschläge bilden sich schneller und fallen kompakter an, was sich bei Filtration und Waschen vorteilhaft auswirkt und schließlich hat man es in der Hand, das Reagens zu dosieren. Bei den zitierten Untersuchungen handelt es sich in erster Linie darum, für jedes einzelne häufigere Kation der Schwefelwasserstoffgruppe die genauen Fällungsbedingungen zu ermitteln. Über die Anwendung der neuen Methode auf Trennungen sind Untersuchungen im Gange, über die geschlossen berichtet werden soll. Soweit Resultate darüber vorliegen, hat sich die Hoffnung auf bessere Ergebnisse als bei Gebrauch von gasförmigem Schwefelwasserstoff als berechtigt erwiesen. Es schien daher durchaus angebracht, Versuche zwecks Übertragung in den Mikromaßstab anzustellen.

Wenngleich die Sulfidfällungen in der Mikroanalyse vorwiegend, ja fast ausschließlich für Trennungen in Frage kommen, so waren doch zum Anfang die Abscheidungsmöglichkeiten der einzelnen Ionen für sich allein zu studieren. Es ist ja von vornherein keineswegs die Gewähr gegeben, daß ganz geringe Mengen von Stoffen aus stark verdünnten Lösungen ohne Komplikationen mittels Thioacetamid gefällt werden können.

Um bei den Untersuchungen Zeit zu sparen und da ja eine Auswaage der Niederschläge nicht geplant war, wurde eine vereinfachte Methodik entwickelt. Es wurden je 1, 0,1 und 0,01 mg der einzelnen Stoffe aus 4 ml Gesamtvolum mittels Thioacetamid zur Abscheidung gebracht und

abfiltriert. Im erhaltenen Filtrat wurde dann meist nach Eindampfen mit einer möglichst empfindlichen Reaktion auf Vollständigkeit der Fällung geprüft. Die genauen Einzelheiten sind im experimentellen Teil angeführt.

Eine untere Grenze von 10 μg wurde als ausreichend erachtet. Fürs erste wird es schwer im Filtrat dann noch Nachweise zu führen und zum zweiten werden darunterliegende Mengen mit den üblichen Methoden der Mikroanalyse kaum mehr bewältigt werden, sondern bedürfen spezieller Verfahren.

In bezug auf Einstellung von p_H-Wert, Temperatur usw. wurden die Erfahrungen der Makroarbeiten herangezogen. Untersucht wurde nur die Fällung aus saurem Medium. Wenn hier vollständige Abscheidung erzielt wurde, war es in alkalischer Lösung um so eher der Fall, da ja die Bildung der Niederschläge hier wesentlich besser vor sich geht. (Dies gilt natürlich nur von jenen Sulfiden, die in Alkalien unlöslich sind.) Bezüglich näherer Einzelheiten auf diesem Gebiete sei auf die zitierten Veröffentlichungen von H. Flaschka und H. Jakobljewich verwiesen, die im großen und ganzen folgendes Ergebnis erbrachten: Das Verhältnis zwischen Thioacetamid und Schwefelwasserstoff liegt so, daß die Fällungsbedingungen ähnlich, in vielen Fällen sogar identisch sind, daß aber der „feste Schwefelwasserstoff" wohl alle Vorteile (und sogar einige mehr) des gasförmigen besitzt, ohne jedoch im einzelnen dessen schwerwiegende Nachteile aufzuweisen.

B. Experimentelles.

1. Lösungen.

Thioacetamid wurde in wäßriger 2%iger Lösung verwendet. Die Metall-Lösungen wurden so eingestellt, daß in 1 ml jeweils 1 mg des entsprechenden Kations enthalten war.

a) $HgCl_2$: 135,3 mg werden in Wasser zu 100 ml gelöst.

b) $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$: 392,8 mg werden in Wasser zu 100 ml gelöst.

c) $Pb(ac)_2 \cdot 3\,H_2O$: 183,1 mg werden mit 3 Tr. konzentrierter Essigsäure versetzt und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt.

d) Bi_2O_3: 111,5 mg werden in 6 ml 12 n Salzsäure gelöst, die Lösung wird mit Wasser auf 100 ml verdünnt.

e) Cd met.: 100,0 mg werden in 20 ml n Salzsäure gelöst, die Lösung wird mit Wasser auf 100 ml ergänzt.

f) As_2O_3: 132,0 mg werden in 25 ml 0,1 n Natronlauge gelöst, die Lösung wird mit 0,1 n Salzsäure auf 100 ml verdünnt.

g) $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot \frac{1}{2}\,H_2O$: 274,3 mg werden in Wasser zu 100 ml gelöst.

h) $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$: 190,0 mg werden in 5 ml 6 n Salzsäure gelöst, mit Brom oxydiert und nach Verkochen des Überschusses mit Wasser auf 100 ml ergänzt.

i) MoO_3: 150 mg werden in 25 ml 0,1 n Natronlauge gelöst, die Lösung wird mit 0,1 n Salzsäure auf 100 ml aufgefüllt.

Tabelle 1.

Kation	Zusätze		Beobachtung in der Kälte	Beobachtung in der Hitze
1	2		3	4
a) Hg	2 Tr. 10 n Salzsäure	I		3 min schwarzer Niederschlag
		II		5 „ braune Trübung
		III		klar, bei senkrechter Durchsicht minimale Trübung, Filterplatte braunschwarz
b) Cu	3 Tr. 6 n Salzsäure	I	sofort trübe	beim Erwärmen schwarzer Niederschlag
		II	Opalescenz	Opalescenz
		III		„
c) Pb	2 ml 0,1 n Salzsäure	I	—	schwarzer Niederschlag
		II	—	Opalescenz
		III	—	„
d) Bi		I	—	schnell braun
		II	—	leichte braune Trübung
		III	—	gegen Ende schwach brauner Stich
e) Cd	1 Tr. 6 n Salzsäure	I	—	nach 10 min gelber Niederschlag
		II	—	„ schwach gelbliche Trübung
		III	—	„ weißliche Trübung am Filterstäbchen kaum etwas zu bemerken
f) As	3 Tr. 10 n Salzsäure	I	—	viel Niederschlag
		II	—	deutlicher Niederschlag
		III	—	Trübung, am Filterstäbchen gelber Fleck
g) Sb	2 Tr. 10 n Salzsäure	I	60° trüb	gut abgesessener Niederschlag
		II	„	leichter Niederschlag
		III	—	deutliche Trübung, am Filterstäbchen rosa Fleck
h) Sn	1 Tr. 6 n Salzsäure	I	—	nach 10 min viel flockiger Niederschlag
		II	—	wenige Flöckchen
		III	—	—
i) Mo	2 Tr. Schwefelsäure 1:5 Röhrchen zugeschmolzen	I	—	20 min Wasserbad, viel brauner Niederschlag
		II	—	deutlich braune Trübung
		III	—	brauner Stich

Tabelle 1.

Behandlung des Filtrates 5	Verwendete Reaktion 6	Ergebnis 7
Eindampfen bei 70° am Wasserbad. Aufnehmen in verdünnter Salpetersäure	Diphenylcarbazid (7) G = 1/5	I—IIInegativ
	Schütteln mit Dithizon	I—IIInegativ
Eindampfen mit je 1 Tr. Salpeter- und Schwefelsäure + 1 Tr. H_2SO_4 glühen, in 0,1 n Salzsäure aufnehmen	Katalyse der Entfärbung von $Fe(CNS)_3$ mit S_2O_3''(12) G = 1/6	I—IIInegativ
Eindampfen mit 1 Tr. Salpetersäure, aufnehmen in verdünnter Salpetersäure	Tetramethyldiaminodiphenylmethan (18) G = 1/4	I—IIInegativ
Eindampfen mit 1 Tr. Salpetersäure, aufnehmen in verdünnter Salpetersäure	KJ + Cinchonin (21) G = 2/4	I—IIInegativ
Eindampfen mit Salpetersäure, abrauchen mit Schwefelsäure, in 2 Tr. H_2O aufnehmen	1 Tr. auf Filterpapier über NH_3 räuchern, mit H_2S anblasen (2—3 μg, in 0,05 ml deutlich gelber Fleck) G = 1/4	I, II negativ III ?
—	Gutzeit modifiziert nach Kreibich* G = 1/7	I—IIInegativ
—	Rhodamin B (31) G = 1/4	I—IIInegativ
—	Dimethylglyoxim + Weinsäure + $FeCl_3$ (35) G = 1/6	I—IIIpositiv
Eindampfen in Pt-Schale	KCNS + $SnCl_2$ (65) G = 5/5	I—IIInegativ

* Herrn Mg. Kreibich sei für die Durchführung des Testes nach der von ihm geschaffenen Modifikation der Gutzeitschen Reaktion auch hier bestens gedankt (0,1 μg As in 1 ml).

2. *Arbeitsmethodik.*

Je Lösung wurden 3 Spitzröhrchen beschickt. In das erste (I) wurde 1 ml Lösung (entspricht 1 mg Substanz), in das zweite (II) mittels Capillarpipette 0,1 ml (entspricht 0,1 mg Substanz) und in das dritte (III) ebenfalls mittels Capillarpipette 0,01 ml (entspricht 0,01 mg Substanz) eingebracht. Dann wurden Zusätze in der unten jeweils angegebenen Menge sowie 3—4 Tropfen Thioacetamidlösung beigefügt und mit Wasser auf 4 ml Gesamtvolum gebracht. Die Röhrchen wurden in ein siedendes Wasserbad gestellt und sofern nicht anders vermerkt, 5 min darin belassen. Nach dem Abkühlen wurde mit einem Porzellanfilterstäbchen B 2 abfiltriert und mit 2 mal 0,5 ml Wasser nachgewaschen. Die Prüfung auf Vollständigkeit der Fällung wurde nach besonderer Behandlung des Filtrates, wie unten jeweils angeführt, vorgenommen.

3. *Fällungsversuche.*

Die Durchführung der gesamten Versuche ist in Tab. 1 niedergelegt. Zur Erläuterung der Übersicht sei noch bemerkt:

Spalte 1 gibt die Lösungen an, deren Herstellung oben beschrieben wurde,

Spalte 2 enthält die Zusätze soweit sie über die im vorigen Abschnitt aufgezählten zugegeben wurden,

Spalte 3 bzw. 4 vermerkt das Verhalten während der Fällung,

Spalte 5 schildert die Aufbereitung des Filtrates,

Spalte 6 weist die angewandte Reaktion nach. Die in Klammer gesetzte Zahl bezieht sich auf die Seitenzahl, unter der die Reaktion im 2. Rapport zu finden ist.

Die unter G angeführte Zahl gibt die nach einem Vorschlag von H. Flaschka[5] ausgedrückte Empfindlichkeit der Reaktion an. Demnach setzt man für G = a/b . . . 1 : a und hängt an a soviele Nullen, wie b angibt. Z. B. G = 2/5 . . . 1 : 200000. Diese Schreibweise bedeutet eine wesentliche Abkürzung ohne Verlust der Anschaulichkeit.

Spalte 7 bringt den Ausfall der unter 6 angeführten Reaktion.

C. Diskussion der Ergebnisse.

Unter Heranziehung der Kenntnisse des Makroverhaltens der einzelnen Kationen gegen Schwefelwasserstoff einerseits und Thioacetamid andererseits, war eine Schwierigkeit bei Blei, Zinn, Cadmium und unter Umständen Molybdän erwartet worden. Bei der Makrofällung konnte Zinn mit Thioacetamid nur nach Zugabe von etwas Quecksilber(II)-chloridlösung völlig abgeschieden werden. Überdies muß hier mehr noch als bei Blei und Cadmium ein beträchtlicher Überschuß des Fällungsmittels zugesetzt werden. Die Unvollständigkeit der Fällung dieses Kations ist aber nicht sehr wichtig, da ja die Sulfidfällung hier wenig Bedeutung besitzt. Meist fällt ja das Zinn schon beim Aufschließen der Probe als SnO_2 an.

Blei ließ sich bis zur angegebenen unteren Grenze vollständig fällen. Bei Cadmium ist die Fällung von 10 μg als fraglich bezeichnet. Die Empfindlichkeit der verwendeten Reaktion ($G = 1/4$) ist nicht sehr hoch, der Nachweis also einerseits schon im unsicheren Gebiet, während andererseits auf der Platte des Flitterstäbchens kaum eine Verfärbung zu bemerken war.

Man kann aus der Empfindlichkeit der verwendeten Reaktionen den etwa möglichen maximalen Gehalt des Filtrates an nicht gefällten Ionen ungefähr berechnen. Daraus ergäbe sich in manchen Fällen ein möglicher Gehalt von 2—3, vereinzelt sogar 5 μg. Wenn man aber die Kenntnis von der Vollständigkeit der Abscheidung auf dem Makrowege heranzieht, und die äußerst geringen Löslichkeitsprodukte von Sulfiden berücksichtigt, kann man sagen, daß diese Gehalte sicher nicht erreicht werden, und wird die Abscheidung als praktisch vollkommen bezeichnen, ausgenommen natürlich Zinn und Cadmium (fraglich bei < 10 μg). Die hiermit erwiesene Analogie des Verhaltens im großen und kleinen wird es erlauben, die bei Makrotrennungen gemachten Erfahrungen auch für die Mikroanalyse als zutreffend anzunehmen, so daß die Hoffnung berechtigt ist, im Thioacetamid auch für die Arbeit mit kleinen Mengen ein Reagens zu besitzen, das viele Analysen vereinfachen wird. Dies um so mehr, als Versuche, die Sulfide von Hg(II), Bi und As in Mengen von 0,5—3,0 mg zur Auswaage zu bringen, die gleichen Fehlergrenzen bzw. Überwerte ergeben haben, wie bei den zitierten Makroarbeiten. Unberührt bleiben natürlich alle jene Fälle, in denen besondere Schwierigkeiten auftreten, wie z. B. die Unmöglichkeit in Gegenwart großer Alkalimengen Metallspuren als Sulfide zu fällen (vgl. Biltz[6]) und andere mehr.

Literatur.

[1] Gleu, K., u. R. Schwab: Angew. Chemie **62**, 320 (1950). — [2] Ostroumow, E. A.: Chem. Zbl. **1939** I, 3596, II, 2450; **1941**, 1448, 3264. — [3] Flaschka, H., u. H. Jakobljewich: Analytica Chimica Acta **4**, 247, 351, 356, 482, 486, 602. 606 (1950); **5**, 60 (1950) u. im Druck. — [4] Réactifs pour l'analyse qualitative minérale. Deuxieme Rapport. Union Internationale de Chimie. Wepf, Basel 1945. — [5] Flaschka, H.: Analytica Chimica Acta **3**, 629 (1949); vgl. diese Z. **132**, 278 (1951). — [6] Biltz, W., u. W. Machis: Z. anorg. Chemie **64**, 236 (1909).

Dr. H. Flaschka, Graz, Schillerplatz 9.

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover.

Über die Trennung anorganischer Stoffgemische durch Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln. 6[1].

Die Verteilung von Metallrhodaniden zwischen wäßrigen Lösungen und Diäthyläther*.

Von

RUDOLF BOCK.

Mit 6 Textabbildungen.

(Eingegangen am 25. Januar 1951.)

Allgemeines.

Die Verteilung von Rhodaniden zwischen wäßrigen Lösungen und organischen Lösungsmitteln ist eine wichtige Trennungsmethode bei verschiedenen analytischen und präparativen Verfahren. Da in der Literatur meist nur einzelne oder qualitative Ergebnisse beschrieben sind, sollte durch systematische Untersuchung einer größeren Anzahl von Elementen ein möglichst umfassender Überblick über das Verhalten der ganzen Stoffklasse gewonnen werden. Zu diesem Zwecke bestimmte man die als $\frac{\text{Konzentration in der organischen Schicht}}{\text{Konzentration in der wäßrigen Schicht}}$ definierten Verteilungskoeffizienten α der Rhodanide bzw. ihre prozentuale Verteilung[2]

$$P = \frac{100\,\alpha}{1+\alpha}.$$

Wie bereits bekannt ist[2, 3], können die Verteilungskoeffizienten in manchen Fällen durch mehr oder weniger große Zusätze von NH_4SCN zu den wäßrigen Ausgangslösungen stark beeinflußt werden. Es wurde daher besonderer Wert auf die Untersuchung dieser Variablen gelegt. Obwohl nach den Erfahrungen bei der Verteilung von Nitraten[1] erwartet werden kann, daß nicht nur die Konzentration, sondern auch die Art des zugesetzten leicht löslichen Rhodanids von Bedeutung ist, beschränkte man sich vorerst auf Zusätze von *Ammoniumrhodanid*, weil dadurch nur leicht flüchtige Bestandteile in die Lösungen eingeführt werden.

Da das Ausschütteln völlig oder annähernd neutraler Lösungen bei vielen Elementen wegen störender Hydrolyseneffekte zu schlecht reproduzierbaren Ergebnissen führt, wurden meist 0,5 n salzsaure Ausgangslösungen verwendet und — mit Ausnahme von U^{VI} und Ti^{IV} — nur wenige Versuche bei anderen Säurekonzentrationen durchgeführt.

* Herrn Prof. Dr. W. GEILMANN zum 60. Geburtstag gewidmet.

Die Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von der Konzentration des ausgeschüttelten Rhodanids wurde in keinem Falle ermittelt, sondern man hielt im Gegenteil diese Konzentration bei den verschiedensten Elementen möglichst konstant (0,1 Mol/l), um Vergleiche zwischen den einzelnen Rhodaniden zu ermöglichen. Beim Sc-[2] und vor allem beim Co-Rhodanid[4] liegen Ergebnisse vor, die bei Gegenwart von überschüssigem NH_4SCN die Gültigkeit des NERNSTschen Satzes in weiten Konzentrationsbereichen des Metalls bestätigen, so daß man wohl auch bei weiteren Rhodaniden analoge Befunde erwarten darf. Störungen sind jedoch in anderen Systemen wiederholt bei sehr hohen Metallkonzentrationen beschrieben worden, die ein Ansteigen der Verteilungskoeffizienten oder die Bildung einer dritten flüssigen Phase verursachen können.

Die Extraktionen wurden ausschließlich mit Diäthyläther durchgeführt, der zur Entfernung von Peroxyden über Eisen(II)-sulfatlösung gestanden hatte und schließlich noch von einer Mischung von festem $NaOH + FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$ abdestilliert worden war. Das Volumenverhältnis beider Phasen vor dem Schütteln war mit wenigen, in Tab. 8 angeführten Ausnahmen 1 : 1. Größere Volumenverschiebungen nach der Verteilung wurden nicht beobachtet. Die Schütteldauer betrug jeweils 3 min.

Versuche, bei denen nichts anderes angegeben ist, wurden bei Zimmertemperatur (20—25°) durchgeführt. Nach Literaturangaben kann die Verteilung des Fe-[5], Cr-[5], Zr- und Hf-Rhodanids[3] durch Temperaturerniedrigung stark zugunsten der Ätherschicht verschoben werden, und einige eigene Werte zeigen den gleichen Effekt auch bei Al und Ti^{IV}. Lösungen, die sich durch Zugabe von festem NH_4SCN abgekühlt hatten, wurden daher in allen Fällen vor dem Schütteln wieder auf Zimmertemperatur erwärmt.

Die Angaben über die Zusammensetzung der Ausgangslösungen beziehen sich auf den Gehalt nach Zugabe *aller* Komponenten, aber vor dem Schütteln mit Äther (im Gegensatz zu früheren Versuchen[2], bei denen die HCl-Konzentrationen vor der NH_4SCN-Zugabe angegeben wurden). Sämtliche Konzentrationen sind in räumlichen Einheiten (Mol pro Liter Lösung) angeführt.

Aus praktischen Gründen ging man nicht von den Rhodaniden selbst aus, sondern löste leichter herstellbare Verbindungen — meist Chloride — in wenig Wasser, gab die berechneten Mengen Ammonrhodanid und Salzsäure zu und füllte in einem Meßkolben auf das gewünschte Volumen auf.

Bei der Angabe der NH_4SCN-Konzentration entstand dadurch eine etwas größere Ungenauigkeit, daß die käuflichen Ammonrhodanidpräparate ohne Rücksicht auf den Feuchtigkeitsgehalt eingewogen wurden. Die dadurch entstandenen Fehler dürften aber für die praktische

Anwendung der Verteilungen nicht ins Gewicht fallen, zumal man bei der Durchführung von Trennungen im allgemeinen in Gebieten der Verteilungskurven arbeiten wird, in denen die NH_4SCN-Konzentration von geringem Einfluß auf die Extraktion ist. Weitere Fehlerquellen sind in der mangelnden Temperaturkonstanz bei den Versuchen und in Analysenfehlern zu sehen. Die Reinheit der Präparate war vor allem bei den Elementen von Bedeutung, die nur spurenweise extrahiert werden können, da hier ein geringer Gehalt an leichter extrahierbaren Bestandteilen die Analysen der Ätherschichten stark verfälschen konnte. Es wurden daher nur die reinsten erhältlichen Substanzen verwendet. Eine Abschätzung des Gesamtfehlers der Versuche ist kaum möglich; bei verschiedentlich durchgeführten Doppelbestimmungen erwiesen sich die angegebenen Werte für die prozentuale Verteilung bei den gut extrahierbaren Rhodaniden innerhalb von etwa 2—3% reproduzierbar.

Die Verteilung der Rhodanwasserstoffsäure.

Literaturangaben: Nach Klason[6] läßt sich Rhodanwasserstoffsäure aus wäßrigen Lösungen mit Äther oder Amylalkohol ausschütteln. Dieser qualitative Befund ist später mehrfach bestätigt worden[2, 7–11], ausführlichere Angaben fanden sich jedoch nicht.

Bei den in Tab. 1 angeführten Versuchen wurden zunächst (Nr. 1—7) 0,5 Mol HCl pro Liter enthaltende Lösungen wechselnden NH_4SCN-Gehaltes mit dem gleichen Volumen Diäthyläther ausgeschüttelt. Der Säuregehalt der wäßrigen Phasen wurde dann durch Titration mit Natronlauge ermittelt, die Anteile der Ätherphasen schüttelte man zum Vermeiden von Verdampfungsverlusten der leicht flüchtigen Rhodanwasserstoffsäure zuerst mit überschüssiger, eingestellter NaOH-Lösung; der NaOH-Überschuß wurde dann zurücktitriert. Die mit in den Äther gehenden HCl-Spuren[12, 13] wurden vernachlässigt. Bei den Versuchen 8—10 stellte man ätherische HSCN-Lösungen durch Ausschütteln von salzsauren, wäßrigen NH_4SCN-Lösungen her und schüttelte die Ätherschichten nach der Bestimmung des HSCN-Gehaltes mit dem gleichen Volumen Wasser aus.

Tabelle 1.

Verteilung von HSCN zwischen wäßrigen Lösungen und Diäthyläther; 20 ± 1°.

Nr.	Zusammensetzung der Ausgangslösung		α	P %
1	0,5 Mol HCl/l	1,0 Mol NH_4SCN/l	2,67	72,8
2	0,5 „ „	2,0 „ „	7,05	87,6
3	0,5 „ „	3,0 „ „	12,7	92,7
4	0,5 „ „	4,0 „	21,4	95,5
5	0,5 „	5,0 „ „	31,1	96,9
6	0,5 „ „	6,0 „ „	43,4	97,7
7	0,5 „ „	7,0 „ „	59,4	98,3
8	0,084 Mol HSCN/l Äther		0,437	30,4
9	0,50 „ „ „		1,30	56,5
10	2,1 „ „ „		2,55	71,8

Wie sich aus Tab. 1 (vgl. auch Abb. 1) ergibt, läßt sich Rhodanwasserstoffsäure um so besser extrahieren, je höher die NH_4SCN-(Versuche 1—7) bzw. HSCN-Konzentration (Versuche 8—10) ist. Frühere qualitative Angaben[2] werden damit bestätigt.

Die Verteilung von Rhodaniden zweiwertiger Elemente.

Literaturangaben: Be-Rhodanid läßt sich aus stark NH_4SCN-haltigen Lösungen mit Äther[2] oder Butylacetat[14] extrahieren, Zn-Rhodanid bei verschiedenen NH_4SCN-Konzentrationen mit Äther + Amylalkohol[15], Äther[16] oder Butylacetat[14]. Von den zahlreichen Angaben über die Verteilung des Co-Rhodanids können nur einige erwähnt werden; als Extraktionsmittel wurden Äther[17, 17a], Äther + Amylalkohol[15, 18–20], verschiedene niedere Alkohole[21] sowie Amylacetat[21] vorgeschlagen. Die Verteilung ist wegen der intensiven Blaufärbung der extrahierten Verbindung häufig zum Nachweis und zur Bestimmung kleiner Co-Mengen verwendet worden[22].

Tabelle 2. *Verteilung von Be-, Zn- und Co-Rhodanid. Diäthyläther; Zimmertemperatur.*

Nr.	1 Zusammensetzung der Ausgangslösung	Mol NH_4SCN/l	Mol HCl/l	2 a	P %
1	0,2 Mol $BeCl_2$/l	1,0	0,5	0,039	3,8
2	0,2 „ „	2,0	0,5	0,321	24,3
3	0,2 „ „	3,0	0,5	0,987	49,7
4	0,2 „ „	5,0	0,5	5,29	84,1
5	0,2 „ „	7,0	0,5	11,9	92,2
6	0,2 „ „	1,0	p_H 2—3	0,043	4,1
7	0,2 „ „	7,0	p_H 2—3	7,21	87,8
8	0,1 Mol $ZnCl_2$/l	1,0	0,5	23,7	96,0
9	0,1 „ „	3,0	0,5	37,8	97,4
10	0,1 „ „	5,0	0,5	18,3	94,8
11	0,1 „ „	7,0	0,5	12,9	92,8
12	0,3 „ „	1,0	ohne Säurezusatz	6,80	87,2
13	0,3 „ „	7,0	„	3,27:106:1	—
14	0,3 „ „	1,0	~0,5 Mol NH_3/l	0,723	42,0
15	0,3 „ „	7,0	~0,5 Mol NH_3/l	0,286:3,45:1	—
16	0,1 Mol $CoCl_2$/l	1,0	0,5	0,037	3,6
17	0,1 „ „	1,5	0,5	0,256	20,4
18	0,1 „ „	2,0	0,5	0,604	37,7
19	0,1 „ „	3,0	0,5	1,39	58,2
20	0,1 „ „	5,0	0,5	2,98	74,9
21	0,1 „ „	7,0	0,5	3,04	75,2
22	0,1 „ „	1,0	ohne Säurezusatz	0,008	0,8
23	0,1 „ „	2,0	„	0,061	5,7
24	0,3 „ „	7,0	„	0,379:13,7$_6$:1	—

Tab. 2 gibt die Versuche mit Be-, Zn- und Co-Rhodanid wieder (vgl. auch Abb. 1). Die Analysen des Be und Zn wurden durch Fällung als Hydroxyd bzw. Ammonphosphat durchgeführt. Hier störte anwesendes Rhodanid nicht, vor der elektrolytischen Bestimmung des Kobalts mußte es dagegen zerstört werden.

Beim *Beryllium* wurden 0,2 Mol $BeCl_2$/l enthaltende Ausgangslösungen verwendet, um höhere Auswaagen zu erzielen. Die Versuche 1—5 ergaben in saurer Lösung ein starkes Ansteigen der Verteilungskoeffizienten mit zunehmender SCN-Konzentration. Bei den Versuchen 6 u. 7 wurde mit Tropäolin 00 ein p_H-Wert von etwa 2—3 eingestellt; Versuch 6 erbrachte innerhalb der Versuchsfehler den gleichen Verteilungskoeffizienten wie der analoge Versuch 1 mit stärker saurer Lösung, bei Versuch 7 war dagegen eine geringe Verschlechterung der Extraktion gegenüber Versuch 5 feststellbar. Überraschend war die Höhe der prozentualen Verteilung bei den stark NH_4SCN-haltigen Ausgangslösungen.

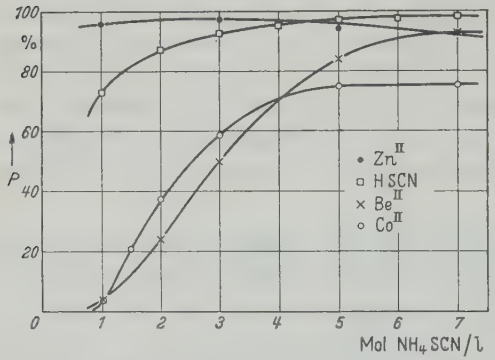


Abb. 1. Verteilung von HSCN, Be-, Zn- und Co-Rhodanid zwischen wäßrigen Lösungen verschiedener NH_4SCN-Konzentration und Diäthyläther.

Die Versuche 8—11 geben die Verteilung von *Zn-Rhodanid* bei sauren Ausgangslösungen verschiedener NH_4SCN-Konzentration wieder. Im Gegensatz zu den meisten anderen Rhodaniden (vgl. unten), insbesondere zum Co-Rhodanid, geht das Zn schon bei geringem NH_4SCN-Gehalt der Wasserschicht weitgehend in den Äther, so daß man schon nach einmaligem Schütteln dieses Element fast quantitativ extrahiert hat. Weiterhin ist das bei mittleren Rhodanidkonzentrationen auftretende Maximum der Verteilungskurve sehr flach (vgl. Abb. 1), d. h. die Verteilungskoeffizienten sind nur sehr wenig von der NH_4SCN-Konzentration abhängig.

Bei Extraktionsversuchen mit neutralen, d. h. ohne Säurezusatz hergestellten, und mit ammoniakalischen Zn-Lösungen trat im Gebiete hoher SCN-Konzentrationen eine dritte flüssige Phase auf, deren Volumen stark von dem ursprünglichen Zn-Gehalt der Wasserschicht abhing. Um diese Erscheinung besser verfolgen zu können, wurden die Versuche 12—15 mit 0,3 Mol $ZnCl_2$/l enthaltenden Ausgangslösungen durchgeführt. Versuch 12 mit 1,0 Mol NH_4SCN/l ergab eine etwas schlechtere Extraktion als der entsprechende Versuch 8 mit HCl-Zusatz, die prozentuale Verteilung lag aber immer noch bei 87%. Im Versuch 13 trat die erwähnte Aufspaltung der Ätherschicht in zwei flüssige Phasen ein: Die Volumina vor dem Schütteln waren je 150 ml; nach dem Schütteln betrug das Volumen der oberen Ätherschicht 74 ml, das der mittleren 84 ml und das der unteren wäßrigen Phase 135 ml. Die Analyse ergab ein Verhältnis der Zn-Konzentrationen von 3,27 : 106 : 1, wobei die Konzentration der untersten Schicht als Einheit gewählt wurde. Der größte Teil des Zinks befand sich also in der mittleren Schicht, und von der gesamten Zn-Menge waren nur noch etwa 1,5% in der wäßrigen Lösung zurückgeblieben.

Schließlich wurde noch untersucht, ob Zn-Rhodanid auch aus ammoniakalischer Lösung extrahiert werden kann. Überraschenderweise gingen bei niedriger NH_4SCN-Konzentration aus einer etwa 0,5 Mol NH_3/l enthaltenden Zn-Lösung immer noch 42% des Zn in den Äther (Vers. 14). Bei 7 Mol NH_4SCN/l traten wiederum 3 Schichten auf, deren Volumina zu 110 ml (obere Schicht), 29 ml (Mittelschicht) und 143 ml (untere Schicht) bestimmt wurden. Die Volumina der Ausgangslösungen hatten dabei ebenso wie bei Versuch 13 je 150 ml betragen. Das Verhältnis der Zn-Konzentrationen in den 3 Schichten war 0,286 : 3,45 : 1, und entsprechend dem wesentlich kleineren Volumen der Zwischenschicht und dem höheren Zn-Gehalt der Wasserschicht war jetzt wesentlich mehr Zink (etwa 52%) als bei Versuch 13 in der untersten wäßrigen Phase verblieben.

Die Extraktion des *Co-Rhodanids* wurde zunächst mit sauren Ausgangslösungen verschiedenen NH_4SCN-Gehaltes untersucht (Vers. 16—21). Im Gegensatz zum Zn-Rhodanid ging aus der 1,0 Mol NH_4SCN/l enthaltenden Lösung nur wenig Co in den Äther. Im Konzentrationsbereich von etwa 1,5—5 Mol NH_4SCN/l trat ein starkes Ansteigen der Verteilungskoeffizienten ein, während bei noch höheren Ammonrhodanidgehalten die Verteilung dann praktisch konstant blieb (vgl. auch Abb. 1). Die beim Zn gefundenen hohen Werte wurden nicht erreicht.

Neutrale Ausgangslösungen ergaben in Übereinstimmung mit Literaturangaben[23] eine wesentlich ungünstigere Verteilung (Vers. 22—24). Bei hoher NH_4SCN-Konzentration bildeten sich ähnlich wie bei Zn drei Schichten; da bei einer Co-Konzentration von 0,1 Mol/l das Volumen der Mittelschicht sehr klein war, wurde eine 0,3 Mol Co/l enthaltende Ausgangslösung verwendet. Die Volumina vor dem Schütteln betrugen je 100 ml, nach dem Schütteln 52 ml (obere Schicht), 50 ml (Mittelschicht) und 94,5 ml (untere Schicht). In der unteren wäßrigen Phase waren noch etwa 15% der ursprünglich vorhandenen Co-Menge zurückgeblieben. Erniedrigung der Co-Konzentration in der Ausgangslösung auf 0,05 Mol/l ließ das Volumen der mittleren Schicht sehr klein werden, ohne daß diese jedoch ganz verschwunden wäre.

Die Verteilung von Rhodaniden dreiwertiger Elemente.

Literaturangaben: Bereits Claus[24] erwähnt, daß man Fe^{III}-Rhodanid aus wäßrigen Lösungen mit Äther ausschütteln kann, und später wurden noch zahlreiche andere Extraktionsmittel verwendet[25]; quantitative Untersuchungen sind jedoch nur selten durchgeführt worden[2, 5, 26]. Über die Bestimmung kleiner Fe-Mengen durch die Rhodanidreaktion geben Hacker, Zimmermann u. Rechmann[27] eine ausführliche Literaturzusammenstellung. Weniger untersucht ist die Verteilung von Al-Rhodanid[2, 14, 28], Sc-Rhodanid[2, 14], In-Rhodanid[2, 14, 29] und Ti^{III}-Rhodanid[30]. Auch Au^{III}-Rhodanid[31], V^{III}-Rhodanid[32], Nb^{III}-Rhodanid[33], Rh^{III}-Rhodanid[33a] und Cr^{III}-Rhodanid[10, 34] sind extrahierbar, doch wurden diese Elemente nicht in den Kreis der Betrachtungen gezogen.

Die analytische Bestimmung von Al, Sc, In und Fe geschah durch Fällung mit Ammoniak. Fe wurde sofort nach Beendigung der Verteilung aus kalter Lösung gefällt; den Niederschlag brachte man erst dann durch Erwärmen zum Zusammenballen. So konnte die Oxydation der überschüssigen Rhodanwasserstoffsäure durch Fe^{III} weitgehend vermieden werden. Ga wurde nach Fällung mit Tannin ebenfalls gravimetrisch

ermittelt, Ti^{III} durch Titration mit $FeCl_3$-Lösung. Bei keinem dieser Elemente brauchte anwesendes Rhodanid zerstört zu werden.

Tabelle 3. *Verteilung von Al-Rhodanid. Al-Konzentration: 0,1 Mol/l Lösung. Säurekonzentration: 0,5 Mol HCl/l. Diäthyläther.*

Nr.	1 NH_4SCN-Konz. der Ausgangslösung	2 $t°$ C	3 a	P %
1	3,0 Mol/l	10°	0,024	2,3
2	4,0 „	10°	0,071	6,6
3	5,0 „	10°	0,217	17,8
4	5,5 „	10°	0,364	26,7
5	3,0 „	20°	0,011	1,1
6	5,0 „	20°	0,099	9,0
7	5,8 „	20°	0,217	17,8
8	6,2 „	20°	0,275	21,6
9	4,0 „	28—30°	0,028	2,7
10	6,0 „	28—30°	0,140	12,3
11	7,0 „	28—30°	0,253	20,2

Tab. 3 gibt zunächst die mit *Al-Rhodanid* erhaltenen Versuchsergebnisse wieder. Bei diesem Element wurden Verteilungskoeffizienten in verschiedenen Temperaturbereichen bestimmt, um den Einfluß dieser Variablen wenigstens in großen Zügen kennenzulernen. Die Temperatureinstellung der Lösungen war dabei nur innerhalb von 1—2° konstant, was für die gewünschte Übersicht aber genügte. Die Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von der Temperatur erwies sich als recht stark,

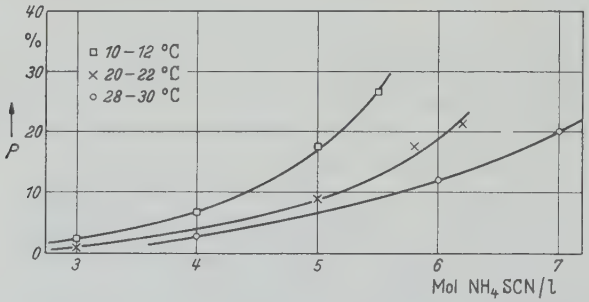


Abb. 2. Verteilung von Al-Rhodanid bei verschiedenen Temperaturen.

und zwar nimmt die Extraktion mit fallender Temperatur zugunsten der Ätherphase zu. Wie Abb. 2 zeigt, geht Al bereits bei mittleren NH_4SCN-Konzentrationen merklich in die Ätherschicht über, und bei Erhöhung des Ammonrhodanidgehaltes steigen die Verteilungskoeffizienten weiter an. Ein früher angegebener Wert[2] von 48,9% für die prozentuale Verteilung bei 7 Mol NH_4SCN/l kann wegen des unterschiedlichen Säuregehaltes nicht mit den Ergebnissen der Tab. 3 verglichen werden.

Die Verteilung von Sc-, Ga-, In-, Ti^{III}- und Fe^{III}-Rhodanid ist in Tab. 4 und Abb. 3 wiedergegeben. Die Ausgangslösungen wurden durch Eindampfen salzsaurer Chloridlösungen auf dem Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz und Aufnehmen mit

HCl-haltigen Ammonrhodanidlösungen hergestellt. Nur beim Titan wurde eine käufliche Titan(III)-chloridlösung durch Ti- und Cl-Bestimmung analysiert und überschüssiges Chlor unter Vernachlässigung des nur wenige Prozente betragenden $TiCl_4$-Gehaltes als HCl in Rechnung gesetzt. Durch geeignetes Verdünnen unter Zugabe der berechneten Mengen an HCl und NH_4SCN konnten dann die gewünschten Ausgangslösungen erhalten werden.

Tabelle 4. *Verteilung von Sc-, Ga-, In-, Ti^{III}- und Fe^{III}-Rhodanid. Diäthyläther; Zimmertemperatur.*

Nr.	1 Zusammensetzung der Ausgangslösung	Mol NH_4SCN/1;	Mol HCl/1	2 a	P %
1	0,1 Mol $ScCl_3$/l	1,0	0,5	0,145	12,7
2	0,1 „ „	2,0	0,5	1,24	55,4
3	0,1 „ „	3,0	0,5	3,95	79,8
4	0,1 „ „	4,0	0,5	5,49	84,6
5	0,1 „ „	7,0	0,5	8,06	89,0
6	0,1 Mol $GaCl_3$/l	0,5	0,5	0,224	18,3
7	0,1 „ „	1,0	0,5	1,89	65,4
8	0,1 „ „	3,0	0,5	9,56	90,5
9	0,1 „ „	7,0	0,5	152	99,3
10	0,1 „ „	1,0	p_H 2—3	1,60	61,5
11	0,1 „ „	7,0	p_H 2—3	39,9	97,6
12	0,1 Mol $InCl_3$/l	0,5	0,5	0,352	26,0
13	0,1 „ „	1,0	0,5	1,06	51,5
14	0,1 „ „	2,0	0,5	3,02	75,1
15	0,1 „ „	3,0	0,5	3,05	75,3
16	0,1 „ „	5,0	0,5	2,15	68,3
17	0,1 „ „	7,0	0,5	0,908	47,6
18	0,1 Mol $TiCl_3$/l	0,5	0,5	0,172	14,7
19	0,1 „ „	1,0	0,5	1,43	58,8
20	0,1 „ „	2,0	0,5	4,12	80,5
21	0,1 „ „	3,0	0,5	5,25	84,0
22	0,1 „ „	5,0	0,5	3,94	79,8
23	0,1 „ „	7,0	0,5	3,22	76,3
24	0,1 Mol $FeCl_3$/l	1,0	0,5	8,00	88,9
25	0,1 „ „	3,0	0,5	5,13	83,7
26	0,1 „ „	5,0	0,5	3,08	75,5
27	0,1 „ „	7,0	0,5	1,14	53,3
28	0,1 „ „	7,5—8	0,5	0,587	37,0
29	0,1 „ „	1,0	$p_H \sim 2$	6,41	86,5

Die Verteilungskoeffizienten des *Scandiumrhodanids* liegen etwas niedriger als früher angegeben[2], was auf die größere HCl-Konzentration und möglicherweise auch auf höhere Versuchstemperaturen zurückzuführen sein dürfte.

Galliumrhodanid läßt sich außerordentlich gut mit Äther ausschütteln. Die Verteilungskurve ähnelt der des Sc-Rhodanids, indem die prozentuale Extraktion im Gebiet mittlerer NH_4SCN-Konzentrationen steil ansteigt und dann einem konstanten

Endwert zustrebt. Zwei Extraktionen mit Ausgangslösungen, die unter Tropäolin 00-Zusatz auf p_H 2—3 eingestellt worden waren, ergaben nur unwesentlich niedrigere Verteilungskoeffizienten als die entsprechenden vorhergehenden Versuche.

Titan(III)- und *Indiumrhodanid* verhalten sich grundsätzlich anders, da bei mittleren NH_4SCN-Gehalten ein Maximum der Verteilung liegt, dem ein flacher Abfall der Kurve folgt. Auch diese beiden Rhodanide lassen sich sehr gut ausschütteln. Der Ti^{IV}-Gehalt blieb ohne Einfluß auf die Analysen, da die Ti-Bestimmungen durch Titration durchgeführt wurden.

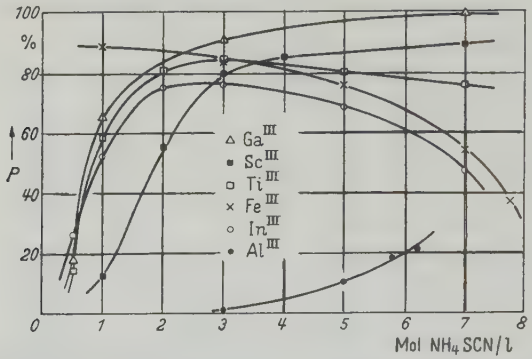


Abb. 3. Verteilung von Al-, Sc-, Ga-, In-, Ti^{III}- und Fe^{III}-Rhodanid zwischen wäßrigen Lösungen verschiedener NH_4SCN-Konzentration und Diäthyläther.

Besondere Beachtung verdient die Verteilungskurve des *Fe-Rhodanids* wegen der häufigen Anwendung dieser Extraktion. Die anfangs bei etwa 90% liegende prozentuale Verteilung sinkt mit zunehmender NH_4SCN-Konzentration gleichförmig auf etwa die Hälfte des Anfangswertes ab. Die Ausgangslösung des Versuches 28 war allerdings schlecht definiert, da ein Niederschlag, vermutlich NH_4Cl, vorhanden war. Bei diesen Versuchen war die Reduktion von Fe^{III} durch das Rhodanid eine zusätzliche Fehlerquelle[35]. Nimmt man an, daß diese Reaktion um so schneller verläuft, je höher die SCN-Konzentration ist, so könnte man das Absinken der Verteilungskoeffizienten durch den von Versuch zu Versuch höheren Anteil an Fe^{II}, welches in der Wasserschicht zurückbleibt, erklären. Da die Versuche aber sofort nach dem Ansetzen der Lösungen durchgeführt wurden, ist das Fallen der Verteilungskurve kaum auf diese Reduktion allein zurückzuführen, zumal bei den Fe-Bestimmungen immer rein braune Hydroxydfällungen erhalten wurden, was ebenfalls gegen die Anwesenheit größerer Fe^{II}-Mengen spricht. Man muß daher hier ebenso wie bei In und Ti^{III} die Bildung schlecht extrahierbarer Rhodanatokomplexe zur Erklärung der Form der Verteilungskurve heranziehen. Derartige Komplexe sind beim Eisen wiederholt nachgewiesen worden, und später konnte auch durch Verteilungsversuche deren Existenz festgestellt werden (siehe unten). Ein Versuch (Nr. 29), bei dem $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ ohne Zusatz von HCl der NH_4SCN-Lösung zugefügt wurde, ergab nur eine geringe Erniedrigung des Verteilungskoeffizienten gegenüber dem entsprechenden Versuch 24.

Die Verteilung von Rhodaniden vier- und höherwertiger Elemente.

Literaturangaben: Wie Braun[36] entdeckte, läßt sich das rote Mo-Rhodanid mit Äther aus wäßriger Lösung ausschütteln; diese Reaktion

wurde später auch unter Verwendung anderer Extraktionsmittel[36a] häufig zum Nachweis und zur Bestimmung kleiner Mo-Mengen verwendet. Die intensiv gefärbte Verbindung wird nur von fünfwertigem Mo gebildet[37, 37a]. Weiterhin kann man Ti-Rhodanid aus saurer Lösung mit Äther extrahieren[30], ebenso Sn-Rhodanid[38] und Uranylrhodanid[17, 39], letzteres auch mit Amylalkohol[40]. V^{IV}-Rhodanid geht nur wenig in Äther[39, 41], besser in Amylalkohol oder Äthylacetat[41]. Schließlich wird noch die Verteilung des Wolfram-[17, 42, 43] und Rheniumrhodanids[44, 45] zu analytischen Bestimmungen verwendet. Da die Wertigkeitsstufen beider Metalle in den Rhodanverbindungen nicht bekannt sind, wurde hier von Verteilungsversuchen abgesehen.

Die Analysen von Ti^{IV}, U^{VI} und zum Teil von Sn^{IV} wurden durch Fällung mit NH_3 ohne Zerstörung des Rhodanids durchgeführt. Die Wasserschichten der Sn-Versuche wurden wegen der geringen darin verbliebenen Zinnmengen mit H_2S gefällt. Da bei 2 Versuchen diese Fällung ausblieb, ermittelte man gesondert, daß bei gleicher Säure- und Rhodanidkonzentration in dem gleichen Volumen von 20 ml noch 0,2 mg Sn einen deutlich sichtbaren SnS_2-Niederschlag gaben. Der Sn-Gehalt der analysierten Lösung war also noch geringer gewesen. Mo und V wurden nach Zerstörung des Rhodanids als Oxychinolin-Verbindung bzw. oxydimetrisch bestimmt.

Tab. 5 gibt zunächst die Versuche über die Verteilung des *Titan(IV)-rhodanids* wieder. Um die Hydrolyse möglichst zu unterdrücken, wurden die Ausgangslösungen durch Zugabe von wasserfreiem $TiCl_4$ zu den salzsauren NH_4SCN-Lösungen hergestellt und sofort nach dem Ansetzen mit Äther geschüttelt. Die wäßrigen

Tabelle 5. *Verteilung von Ti^{IV}-Rhodanid. Ti-Konzentration der Ausgangslösungen: 0,1 Mol $TiCl_4$/l. Diäthyläther; Zimmertemperatur.*

Nr.	1 Zusammensetzung der Ausgangslösung Mol NH_4SCN/l	Mol HCl/l	2 α	P %
1	7,0	0,5	~0,15	~13
2	1,0	1,5	0,010	1,0
3	3,0	1,5	0,162	13,9
4	6,0	1,5	0,596	37,3
5	1,0	3,0	0,004	0,4
6	3,0	3,0	0,201	16,7
7	5,7	3,0	0,727	42,1
8	1,0	5,0	0,001	0,1
9	3,0	5,0	0,025	2,4

Lösungen waren gelb gefärbt, die Ätherschichten je nach Ti-Konzentration intensiv gelb bis rot. Erst bei sehr hohen NH_4SCN-Konzentrationen ging ein erheblicher Prozentsatz des Titans in den Äther. Versuch 1 mit 0,5 Mol HCl/l ergab infolge von Hydrolyse eine getrübte Wasserschicht, so daß der Verteilungskoeffizient hier nicht genau angegeben werden kann. Da sich nach Literaturangaben[30] Ti^{IV} bei

höheren Säurekonzentrationen recht gut ausschütteln läßt, wurde versucht, durch stärkeres Ansäuern der Ausgangslösungen die Ergebnisse zu verbessern. Die günstigsten Werte wurden bei hohen NH_4SCN- und mittleren HCl-Konzentrationen erhalten. Bei zu stark angesäuerten Lösungen wurde das Titan wieder schlechter extrahiert. Ein Parallelversuch zu Nr. 3, bei dem die Temperatur auf $7 \pm 1°$ erniedrigt worden war, ergab eine prozentuale Verteilung von 50,5%. Auch beim Titan wird also die Extraktion mit fallender Temperatur wesentlich günstiger.

Tabelle 6.

Verteilung von Sn^{IV}-, V^{IV}- und Mo^{V}-Rhodanid. Diäthyläther; Zimmertemperatur.

Nr.	1 Zusammensetzung der Ausgangslösung	Mol NH_4SCN/l;	Mol HCl/l	2 α	P %
1	0,1 Mol $(NH_4)_2SnCl_6$/l . . .	—	0,5	0,0044	0,4
2	0,1 „ „ . . .	1,0	0,5	144	99,3
3	0,1 „ „ . . .	3,0	0,5	950	99,9
4	0,1 „ „ . . .	5,0	0,5	>1000	>99,9
5	0,1 „ „ . . .	7,0	0,5	>1000	>99,9
6	0,1 „ „ . . .	7,0	ohne Säurezusatz	35,2	97,2
7	0,1 Mol $VOCl_2$/l	0,5	0,5	0,120	10,7
8	0,1 „ „	1,0	0,5	0,176	15,0
9	0,1 „ „	2,0	0,5	0,151	13,1
10	0,1 „ „	3,0	0,5	0,095	8,7
11	0,1 „ „	7,0	0,5	0,022	2,2
12	0,1 „ „	1,0	0,005	0,123	11,0
13	0,1 „ „	7,0	0,005	0,017	1,7
14	0,1 Mol $MoOCl_3$/l	1,0	~0,5	140	99,3
15	0,1 „ „	3,0	~0,5	34,9	97,2
16	0,1 „ „	6,6	~0,5	36,4	97,3

Die Versuche über die Verteilung des Sn^{IV}-, V^{IV}- und Mo^{V}-Rhodanids sind in Tab. 6 und Abb. 4 zusammengefaßt. Beim *Zinnrhodanid* wurden die Ausgangslösungen jeweils aus den berechneten Mengen $(NH_4)_2SnCl_6$, NH_4SCN und Salzsäure unter schwachem Erwärmen hergestellt. Ohne Rhodanidzusatz (Vers. 1) ging in Übereinstimmung mit Literaturangaben[46] nur eine sehr kleine Sn-Menge in den Äther. Nach Zugabe von Rhodanid (Vers. 2—5) wurden ungewöhnlich hohe Verteilungskoeffizienten erhalten, und bei den beiden letzten Versuchen ließ sich Sn nach der Verteilung nicht mehr in der Wasserschicht nachweisen, so daß hier schon nach einmaligem Schütteln das Zinn quantitativ extrahiert worden war. Auch aus neutraler, 7,0 Mol NH_4SCN/l enthaltender Lösung ging das Zinn noch zu 97,1% in den Äther; eine neutrale Lösung mit 1,0 Mol NH_4SCN/l hydrolysierte jedoch während der Verteilung so stark, daß das System sich völlig emulgierte und der Verteilungskoeffizient nicht bestimmt werden konnte.

Für die *Vanadin*versuche wurde zunächst eine $VOCl_2$-Stammlösung durch mehrfaches Abrauchen von V_2O_5 mit Salzsäure, weitgehendes Eindampfen auf dem Wasserbade und Verdünnen mit H_2O hergestellt. In dieser Stammlösung ermittelte man Vanadin oxydimetrisch und Chlor durch potentiometrische Titration. Damit war auch der Gehalt an überschüssiger Salzsäure bekannt. Das Vanadinrhodanid ließ sich nur schlecht mit Äther extrahieren. Bei einer NH_4SCN-Konzentration

von 1 Mol/l trat ein ausgeprägtes Maximum der Verteilung auf. Verringerung des HCl-Gehaltes ergab eine merkliche Verschlechterung der Extraktion (Versuche 12 u. 13). Bei geringem Rhodanidgehalt der Wasserschicht waren die ätherischen Lösungen intensiv blau, bei hohem braun gefärbt.

Ähnlich wie beim Vanadin wurde auch beim *fünfwertigen Molybdän* zunächst eine Stammlösung durch Reduktion einer salzsauren Ammonmolybdatlösung mit Hg nach Furman u. Murray[47] hergestellt. Den Gehalt an Mo^{V} stellte man durch Titration mit Cer(IV)-sulfat, den Gesamtmolybdängehalt durch Fällung einer oxydierten Probe mit Oxychinolin fest. Die Lösung wurde solange reduziert, bis der Reduktionsgrad innerhalb der Analysengenauigkeit 100% betrug. Nachdem noch Chlor durch potentiometrische Titration ermittelt worden war, konnte die Konzentration an überschüssiger Salzsäure unter der Annahme, daß das Mo als $MoOCl_3$ vorlag, und unter Berücksichtigung des NH_4Cl-Gehaltes berechnet werden. Wegen der mehrfachen Korrekturen und der Unsicherheit hinsichtlich der Formel des Mo^{V}-Chlorids ist jedoch der Säuregehalt der aus dieser Stammlösung hergestellten Ausgangslösungen nicht sehr genau definiert.

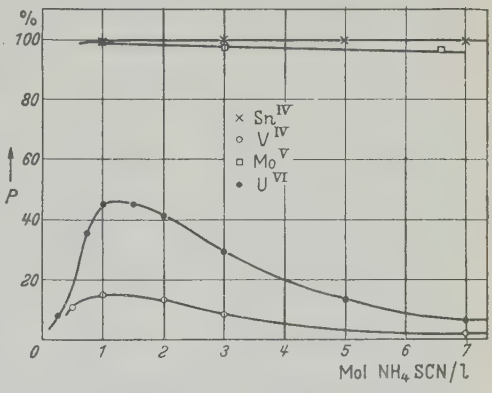


Abb. 4. Verteilung von Sn^{IV}-, V^{IV}-, Mo^{V}- und U^{VI}-Rhodanid zwischen wäßrigen Lösungen verschiedener NH_4SCN-Konzentration und Diäthyläther.

Nach Furman u. Murray 'oxydiert Luftsauerstoff Mo-Lösungen langsam. Um diese Fehlerquelle möglichst auszuschalten, wurden die Versuche 14—16 wenige Stunden nach dem Ansetzen der Stammlösung durchgeführt. Da die Bildung des Mo^{V}-Rhodanids ziemlich langsam verlaufen soll, ließ man die Ausgangslösungen nach der NH_4SCN-Zugabe vor dem Schütteln mit Äther noch 10 min stehen. Das Molybdän läßt sich ausgezeichnet extrahieren. Die Verteilungskurve (vgl. Abb. 4) sinkt mit Zunahme des Rhodanidüberschusses in geringem Maße ab. Ein von King[48] angegebener Wert von etwa 85% für die prozentuale Verteilung ist mit diesen Angaben nicht vergleichbar, da die Art der Reduktion und die Zusammensetzung der Lösungen sich von unserer Arbeitsweise unterscheiden. Die Farbe der wäßrigen Lösungen war vor Rhodanidzusatz rot-orange, nach Zugabe von NH_4SCN schwarz-rot und nach dem Schütteln mit Äther intensiv rot. Die Ätherschichten waren undurchsichtig schwarz-rot.

Die Verteilung des *Uranylrhodanids* untersuchte man wegen der analytischen Anwendung dieser Reaktion eingehender (Tab. 7), wobei außer der NH_4SCN-Konzentration auch der Säuregehalt der Ausgangslösungen variiert wurde. Bei drei verschiedenen HCl-Konzentrationen aufgenommene Verteilungskurven ergaben in jedem Falle ein Maximum der Extraktion, welches sich mit zunehmender Aciditä t nach rechts verschob (vgl. Abb. 5). Dieses Verhalten läßt sich mit der Verringerung der SCN-Konzentration in der Wasserschicht durch die beim Schütteln in den Äther gehende Rodanwasserstoffsäure erklären. Die tiefe Lage des Maximums bei den Versuchen 1—6 mit annähernd neutralen Ausgangslösungen dürfte durch Hydrolyse verursacht worden sein. Die Ausgangslösungen waren hier aus einer Uranylchloridlösung hergestellt worden, die man vor dem Aufnehmen mit Wasser auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft hatte. Der p_H-Wert wurde mit Indicator-

Tabelle 7. *Verteilung von Uranylrhodanid. Diäthyläther; Zimmertemperatur. Urankonzentration: 0,1 Mol UO_2Cl_2/l.*

Nr.	1 Zusammensetzung der Ausgangslösung Mol NH_4SCN/l	Mol HCl/l	2 α	P%
1	0,25	$p_H \sim 4-5$	0,139	12,2
2	1,0	$p_H \sim 4-5$	0,278	21,8
3	1,5	$p_H \sim 4-5$	0,268	21,1
4	2,0	$p_H \sim 4-5$	0,227	18,5
5	3,0	$p_H \sim 4-5$	0,133	11,7
6	5,0	$p_H \sim 4-5$	0,061	5,7
7	0,25	0,5	0,082	7,6
8	0,75	0,5	0,538	35,0
9	1,0	0,5	0,821	45,1
10	1,5	0,5	0,815	44,9
11	2,0	0,5	0,706	41,4
12	3,0	0,5	0,417	29,4
13	5,0	0,5	0,160	13,8
14	7,0	0,5	0,072	6,7
15	0,5	2,0	0,017	1,7
16	1,0	2,0	0,066	6,2
17	1,5	2,0	0,224	18,3
18	2,0	2,0	0,386	27,9
19	2,5	2,0	0,538	35,0
20	3,0	2,0	0,559	35,9
21	4,0	2,0	0,319	24,2
22	5,0	2,0	0,229	18,6

papier nur angenähert zu etwa 4—5 bestimmt; die Versuche dieser Reihe sind jedoch unter sich vergleichbar, da sie sämtlich mit der gleichen Uranylchloridlösung durchgeführt wurden.

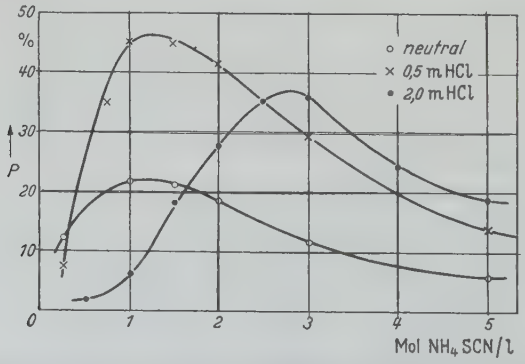


Abb. 5. Verteilung von Uranylrhodanid bei verschiedenen NH_4SCN- und HCl-Konzentrationen.

In keinem Falle wurde auch nur eine prozentuale Verteilung von 50% erreicht, so daß die Extraktion des Uranylrhodanids mit Äther für analytische Zwecke nur wenig geeignet sein dürfte.

Die Verteilung von Rhodaniden, die nur wenig mit Äther extrahiert werden können.

Um die Möglichkeiten von Trennungen durch Ausschütteln der Rhodanide mit Äther noch eingehender beurteilen zu können, mußten auch die Verteilungskoeffizienten derjenigen Elemente ermittelt werden, die unter den bisher angewandten Bedingungen nur spurenweise extrahiert werden. Verschiedentlich lagen dabei schon — meist qualitative — *Literaturangaben* vor: Mg- und Ca-Rhodanid lassen sich kaum ausschütteln[2]; die dreiwertigen Seltenen Erden mit Ausnahme von Sc bleiben ebenfalls fast vollständig in der Wasserschicht[2, 49], desgleichen Th[2], Bi[50, 51], Cr^{III} [17, 39], Mn^{II} [2, 17], Fe^{II} [52], Ni[20], Pt[17] und Rh[53, 54]. Zr und Hf gehen normalerweise ebenfalls nicht in die Ätherschicht[2], können aber unter bestimmten Bedingungen auch weitgehend extrahiert werden[3].

Von einigen der genannten und den meisten der bisher noch nicht untersuchten Elemente wurde nun die Verteilung beim Ausschütteln SCN-haltiger Lösungen untersucht (Tab. 8). Wie bereits erwähnt, wurden dabei verschiedentlich größere Äthermengen verwendet, um höhere Auswaagen in der organischen Schicht zu erhalten (vgl. Spalte 2). Bei diesen Versuchen enthielt der Äther vor dem Schütteln HSCN in der in Spalte 3 angegebenen Konzentration, wenn die wäßrige Ausgangslösung ebenfalls Säure enthielt. So wurde erreicht, daß durch das größere Äthervolumen keine Verringerung der Säurekonzentration in der H_2O-Schicht gegenüber den Versuchen mit Volumengleichheit beider Phasen eintreten konnte. Eine Anzahl weiterer Versuche wurde nicht mit in die Tab. 8 aufgenommen, da sich Niederschläge bildeten und die Verteilungskoeffizienten nicht bestimmt werden konnten. Diese Versuche werden anschließend besprochen.

Lithium- und *Ammoniumrhodanid* gingen nur spurenweise in den Äther; die Abnahme des Verteilungskoeffizienten des Ammonrhodanids mit steigender Rhodanidkonzentration (Versuche 2 u. 3) ist vermutlich auf Versuchsfehler zurückzuführen. Man darf annehmen, daß auch die anderen Alkalirhodanide nicht mit Äther extrahiert werden können[55].

Einwertiges Kupfer ließ sich — besonders bei niedriger SCN-Konzentration — etwas besser ausschütteln. Ein Versuch mit einem Ammonrhodanidgehalt der Wasserschicht von 1 Mol/l konnte nicht durchgeführt werden, da sich in diesem Falle nur ein geringer Teil des in fester Form zugegebenen CuSCN löste.

Die Ergebnisse der Versuche 6—9 über die Verteilung des *Cadmiumrhodanids* sind besonders im Hinblick auf den außergewöhnlich hohen Unterschied zu den Verteilungskoeffizienten des Zinks beachtenswert.

Die Versuche 10—14 ergaben, daß sich *Quecksilber(II)-rhodanid* gewöhnlich nur wenig mit Äther extrahieren läßt. Die wäßrige Lösung konnte hier nicht mit Salzsäure angesäuert werden, denn gerade bei niedriger Salzsäurekonzentration war ein Übergehen von $HgCl_2$ in die organische Schicht zu befürchten[46]. Da der Verteilungskoeffizient des Quecksilberrhodanids bei kleiner NH_4SCN-Konzentration und Anwesenheit von HSCN am größten war (Versuch 13), wurde ein weiterer, in Tab. 8 nicht angeführter Versuch mit 0,2 Mol $Hg(SCN)_2$, 0,5 Mol NH_4SCN und

Tabelle 8. *Verteilung von schlecht extrahierbaren Rhodaniden. Diäthyläther; Zimmertemperatur.*

Nr.	1 Zusammensetzung der Ausgangslösung	Mol NH_4SCN/l	Acidität	2 Vol. Verhältn. Äther: H_2O	3 Säurekonz. i. Äther	4 a	P %
1	1,0 Mol $LiNO_3$/l	7,0	neutral	10:1	—	0,0004	0,04
2	3,0 „ NH_4SCN/l	—	„	10:1	—	0,0007	0,07
3	7,0 „ „	—	„	10:1	—	0,0005	0,05
4	0,1 „ CuSCN/l	2,0	0,5 Mol HCl/l	1:1	—	0,03	2,9
5	0,1 „ „	5,0	0,5 „ „	1:1	—	0,004	0,4
6	0,5 Mol $CdCl_2$/l	1,0	neutral*	10:1	—	0,001	0,1
7	0,5 „ „	7,0	„	10:1	—	0,0008	0,08
8	0,5 „ „	1,0	0,5 Mol HCl/l	10:1	0,5 Mol HSCN/l	0,001	0,1
9	0,5 „ „	7,0	0,5 „ „	6:1	0,5 „ „	0,002	0,2
10	0,2 Mol $Hg(SCN)_2$/l	0,4	neutral*	1:1	—	0,0015	0,15
11	0,2 „ „	1,0	„	10:1	—	0,0015	0,15
12	0,2 „ „	7,0	„	10:1	—	0,0065	0,65
13	0,2 „ „	1,0	„	6:1	0,5 Mol HSCN/l	0,024	2,2
14	0,5 „ „	7,0	„	6:1	0,5 „ „	0,014	1,4
15	0,02 Mol GeO_2/l	1,0	0,5 Mol HCl/l	1:1	—	$<0{,}003$	$<0{,}3$
16	0,01 „ „	7,0	0,5 „ „	1:1	—	$<0{,}005$	$<0{,}5$
17	0,1 Mol H_3AsO_3/l	—	0,5 Mol HNO_3/l	1:1	—	0,001	0,1
18	0,1 „ „	0,5	0,5 „ „	1:1	—	0,003	0,3
19	0,1 „ „	1,0	0,5 „ „	1:1	—	0,003	0,3
20	0,1 „ „	5,0	0,5 „ „	1:1	—	$0{,}001_5$	$0{,}1_5$
21	0,1 „ „	1,0	0,8 Mol HCl/l	1:1	—	0,004	0,4
22	0,1 „ „	7,0	0,8 „ „	1:1	—	0,004	0,4

Tabelle 8 (Fortsetzung).

Nr.	1 Zusammensetzung der Ausgangslösung	Mol NH_4SCN/l	Acidität	2 Vol.-Verhältn. Äther: H_2O*	3 Säurekonz. i. Äther	4 a	P %
23	0,2 Mol H_3AsO_4/l	1,0	0,5 Mol HCl/l	1:1	—	0,001	0,1
24	0,2 „ „	6,0	0,5 „ „	1:1	—	0,0003	0,03
25	0,1 „ $SbCl_3$/l	1,0	0,5 Mol HCl/l	1:1	—	Hydrolyse	
26	0,1 „ „	3,0	0,5 „ „	1:1	—	Hydrolyse	
27	0,1 „ „	5,0	0,5 „ „	1:1	—	Hydrolyse	
28	0,1 „ „	7,0	0,5 „ „	1:1	—	0,023	2,2
29	0,1 „ $Bi(NO_3)_3$/l	1,0	0,5 Mol HCl/l	1:1	—	0,003	0,3
30	0,1 „ „	7,0	0,5 „ „	1:1	—	0,001	0,1
31	0,1 „ $CrCl_3 \cdot aq$/l (grün) .	1,0	0,5 Mol HCl/l	10:1	0,5 Mol HSCN/l	0,0006	0,06
32	0,1 „ „	7,0	0,5 „ „	10:1	0,5 „ „	0,035	3,4
33	0,1 „ $NiCl_2$/l	1,0	neutral*	10:1	—	0,0001	0,01
34	0,2 „	7,0	„	10:1	—	0,00003	0,003
35	0,1 „ „	1,0	„	6:1	0,5 Mol HSCN/l	<0,0002	<0,02
36	0,2 „ „	7,0	„	6:1	0,5 „ „	<0,00003	<0,003
37	0,05 Mol $PdCl_2$/l	1,0	0,5 Mol HCl/l	1:1	—	0,017	1,7
38	0,05 „ „	7,0	0,5 „ „	1:1	—	<0,0001	<0,1

* Ohne Säurezusatz.

1,0 Mol H_2SO_4 pro Liter Ausgangslösung durchgeführt. Unter diesen Bedingungen bildeten sich beim Schütteln mit Äther 3 flüssige Phasen, von denen die mittlere die Hauptmenge des Quecksilbers enthielt. Das Verhältnis der Hg-Konzentrationen war 1,52 : 42,3 : 1, die Volumina betrugen 30 ml (obere Schicht), 18 ml (Mittelschicht) und 50 ml (untere Schicht). Es waren nur etwa 6% des ursprünglich vorhandenen Quecksilbers in der H_2O-Schicht zurückgeblieben. Eine ähnliche Bildung von 3 Schichten beobachteten auch Stokes u. Cain[8] beim Schütteln von rhodanwasserstoffsauren $Hg(SCN)_2$-Lösungen mit Äther.

Germanium konnte wegen der geringen Löslichkeit nur in sehr verdünnten Lösungen untersucht werden. In keinem Falle ließ sich dieses Element in der Ätherschicht nachweisen (Tanninfällung aus kleinem Volumen nach Zerstörung der Rhodanwasserstoffsäure).

Dreiwertiges Arsen konnte nur spurenweise ausgeschüttelt werden. Verwendet wurden Ausgangslösungen von Na-Arsenit, die nach Zusatz von NH_4SCN angesäuert wurden. Bei Versuch 17 wurde die freie arsenige Säure ohne NH_4SCN-Zusatz untersucht; hier war der Verteilungskoeffizient von der gleichen Größenordnung wie bei den anderen Versuchen. Zugabe von HCl an Stelle von HNO_3 bewirkte keine wesentlichen Änderungen, da die Bildung des gut extrahierbaren $AsCl_3$ erst bei höheren Salzsäurekonzentrationen beginnt[46].

Fünfwertiges Arsen ließ sich ebenfalls nur spurenweise extrahieren.

Die *Antimon(III)*-Lösungen hydrolysierten mit Ausnahme der stark NH_4SCN-haltigen (Versuch 28) beim Schütteln mit Äther, so daß nur bei dem genannten Versuch der Verteilungskoeffizient bestimmt werden konnte. Aber auch bei den anderen Extraktionen waren merkliche Sb-Mengen im Äther (z. B. bei Versuch 26 etwa 30 mg Sb_2S_3/100 ml Äther, bei Versuch 27 etwa 50 mg Sb_2S_3/100 ml Äther). Die wäßrigen Sb-Lösungen färbten sich mit zunehmendem SCN-Gehalt immer stärker gelb, der Äther war jedoch nur bei dem Versuch 28 schwach gelblich.

Wismutrhodanid ließ sich in Übereinstimmung mit den Literaturangaben ebenfalls nur wenig ausschütteln. Die wäßrigen Lösungen waren intensiv gelb. Bei beiden Versuchen (Nr. 29 u. 30) war auch der Äther gelb gefärbt, bei ersterem trotz der geringen Bi-Konzentration sogar stärker als die zugehörige Wasserschicht.

Chrom: Die Ausgangslösungen der Versuche 31 u. 32 wurden durch Auflösen von grünem, wasserhaltigen Chromchlorid in verd. Salzsäure, Eindampfen auf dem Wasserbade und Aufnehmen mit der berechneten Menge HCl-Lösung unter Zusatz von NH_4SCN hergestellt. So konnten geringe Anteile der violetten Form weitgehend in die grüne umgewandelt werden. Die Ätherschichten waren beidesmal violett gefärbt, d. h., die grüne Verbindung wird noch weniger extrahiert als den angegebenen Verteilungskoeffizienten entspricht, und der Cr-Gehalt der Ätherschicht wird hauptsächlich durch noch vorhandene Reste der violetten Form, die sich bekanntlich gut ausschütteln läßt[10, 34], hervorgerufen.

Nickelrhodanid wurde nur äußerst wenig extrahiert. Wenn auch das verschiedene Verhalten von Ni- und Co-Rhodanid bereits zur Trennung dieser beiden Elemente verwendet worden ist, so überrascht doch der ungewöhnlich große Unterschied der Verteilungskoeffizienten.

Zweiwertiges Palladium schließlich ließ sich ebenfalls nur sehr wenig extrahieren (Versuche 37 u. 38). Die Ätherschichten waren schwach geblich gefärbt.

Es wurden zahlreiche Versuche über die Verteilung *zweiwertigen Kupfers* bei verschiedenen NH_4SCN- und HCl-Gehalten der Wasserschicht durchgeführt. Im allgemeinen trat sofortige Zersetzung unter Abscheidung von CuSCN ein; nur in einigen Fällen mit sehr geringen Cu^{II}-Konzentrationen färbte sich die Wasserschicht in Übereinstimmung mit den Angaben von Skey[17] gelbbraun. Die Färbung konnte mit Äther ausgeschüttelt werden. Diese Ergebnisse waren jedoch nicht

reproduzierbar, da immer noch während der Verteilung eine starke Zersetzung sowohl in der Wasser- als auch in der Ätherschicht unter Abscheidung grauer oder schwarzer Niederschläge eintrat. Es ist u. E. zweifelhaft, ob die in der Literatur beschriebenen schwarzen Cu^{II}-Rhodanide wirklich definierte Verbindungen sind; die tiefe Farbe der Niederschläge dürfte vielmehr auf das Nebeneinandervorliegen von Cu^{I} und Cu^{II} zurückzuführen sein[56].

Die *Rhodanide des Silbers, Bleies* und *einwertigen Thalliums* sind bekanntlich in Wasser schwer löslich. Ag blieb aber bei hoher NH_4SCN-Konzentration komplex gelöst, und ein Versuch mit 0,1 Mol $AgNO_3$ u. 7 Mol NH_4SCN/l Wasser und 0,5 Mol HSCN pro Liter Äther ergab eine prozentuale Verteilung von 0,1%. Bei anderen Versuchen mit niedrigerer SCN-Konzentration fiel AgSCN aus, und in 100 ml Äther waren dann nie mehr als 0,1—0,3 mg Ag. Bei mehreren Versuchen mit $Pb(NO_3)_2$-Lösungen unter Zusatz verschiedener Mengen von NH_4SCN und HNO_3 fielen immer Niederschläge von $Pb(SCN)_2$ aus. In keinem Falle ließ sich Pb im Äther in Mengen von mehr als 0,1 mg pro 100 ml nachweisen. Auch TlSCN war in überschüssigem NH_4SCN schwer löslich; in 100 ml Äther waren bei mehreren Versuchen jedesmal weniger als 0,1 mg Tl. Tl^{III}-Rhodanid ist bekanntlich nicht beständig sondern wird unter Bildung von TlSCN sofort reduziert.

Zweiwertiges Zinn ergab zwar klare Ausgangslösungen (salzsaure $SnCl_2$-Lösungen + NH_4SCN), aber beim Schütteln mit Äther trat infolge der Verminderung der Säurekonzentration in der Wasserschicht starke Niederschlagsbildung durch Hydrolyse ein. Da die Phasen sich emulgierten, wurde die Verteilung nicht weiter untersucht.

Zusammensetzung der extrahierten Verbindungen.

Nach *Literaturangaben* werden folgende Rhodanverbindungen aus wäßriger Lösung extrahiert:

$Fe(SCN)_3$[57], $Fe[Fe(SCN)_6]$[58], $HAu(SCN)_2$[31], $HAu(SCN)_4$[31], $Cr(SCN)_3 \cdot 3\,H_2O$[10, 34], $HCr(SCN)_4 \cdot 2\,H_2O$[10, 34], $H_2Cr(SCN)_5 \cdot H_2O$[10, 34], $H_3Cr(SCN)_6$[10, 34, 59], $Mo(SCN)_3$[60], $H_2MoO_2(SCN)_3 \cdot 2\,H_2O$[37a], $Mo(SCN)_5$[61], $ReO(SCN)_4$[62], $(NH_4)_2Co(SCN)_4$[19] und $H_3Rh(SCN)_6$[33a].

Es wurde nun versucht, durch Analysen der Ätherschichten Aufschlüsse über die Art der extrahierten Verbindungen zu bekommen. Da beim Ausschütteln aus saurer Lösung freie Rhodanwasserstoffsäure mit übergeht, konnte diese Methode nur dann zu brauchbaren Ergebnissen führen, wenn der Säuregehalt der Wasserschicht so klein war, daß die Menge von mit in den Äther gehendem HSCN gegenüber dem Gehalt an der Metall-Rhodanverbindung vernachlässigt werden konnte. Elemente, die in wäßriger Lösung zur Hydrolyse und damit zur Abspaltung von Säure neigen, wurden daher nach Zugabe von etwas NH_3 zu den Ausgangslösungen ausgeschüttelt. Dabei erhält man zunächst lösliche basische Salze, bzw. bei den Stoffen, die Rhodanatosäuren bilden, auch die Ammoniumsalze dieser Säuren. Infolgedessen ist es verständlich, daß die Verteilungskoeffizienten unter diesen Bedingungen absinken. Ist nach genügender NH_3-Zugabe freie Säure in störender Menge in den Ausgangslösungen nicht mehr vorhanden, so gibt die analytische Bestimmung des

Molverhältnisses Metall : Rhodan in der Ätherschicht Anhaltspunkte über die extrahierte Verbindung.

Das besonders ausführlich untersuchte Beispiel des Eisens zeigt die Arbeitsweise am besten. Mehrere schwach salzsaure Lösungen, die 0,1 Mol $FeCl_3$/l und 7,0 Mol NH_4SCN/l enthielten, wurden mit steigenden Mengen von Ammoniak versetzt und jede für sich mit dem gleichen Volumen Diäthyläther ausgeschüttelt (Tab. 9). Anschließend wurden in den H_2O- und Ätherschichten die Fe-Konzentrationen und in weiteren

Tabelle 9. *Analyse der Ätherschichten beim Ausschütteln von Fe-Rhodanid. 7,0 Mol NH_4SCN/l.*

Nr.	1 Acidität der Ausgangslösung	2 P %	3 Molverh. i. Äther gef. NH_4 : Fe : SCN	4 Molverh. korr. NH_4 : Fe : SCN
1	0,21 Mol HCl/l	47,3	1 : 8,6	1 : 8,5
2	0,14 „ „	46,2	1 : 7,2	1 : 7,1
3		46,0	$1 : 4{,}2_4$	$1 : 4{,}1_4$
4	Zusatz	42,1	$1 : 3{,}9_2$	$1 : 3{,}8_1$
5	steigender	36,4	1,1 : 1 —	0,9 : 1 —
6	NH_3-Mengen	33,3	$1 : 4{,}1_9$	$1 : 4{,}0_5$
7		?8,6	$1{,}2 : 1 : 4{,}2_4$	$1{,}0 : 1 : 4{,}0_6$

Anteilen der Ätherschichten die SCN-Konzentrationen (durch Ausschütteln mit überschüssiger $AgNO_3$-Lösung und Rücktitration) ermittelt. Bei den Versuchen 5 und 7 bestimmte man außerdem noch zur Kontrolle die NH_4-Konzentration im Äther. Dazu wurde ein Teil der Ätherschicht mit NaOH-Lösung versetzt und dann NH_3 nach Ulsch abdestilliert. Wegen der voluminösen $Fe(OH)_3$-Niederschläge dürften diese Analysen nicht sehr genau sein; auch die SCN-Bestimmungen sind wegen der Zersetzlichkeit des Fe-Rhodanids zweifellos mit merklichen Fehlern behaftet. Durch schnelles Arbeiten versuchte man jedoch, die letztere Fehlerquelle möglichst auszuschalten.

Auf diese Weise erhielt man zunächst die Verteilungskoeffizienten des Fe-Rhodanids bei Zusatz verschiedener Mengen von Ammoniak zu den Ausgangslösungen (Tab. 9, Spalte 2). Weiterhin erhielt man aus den Analysen der Ätherschichten die Molverhältnisse Fe : SCN bzw. NH_4 : Fe : SCN (Spalte 3). Die Werte für den NH_4- und SCN-Gehalt des Äthers mußten jedoch noch um diejenige Menge an NH_4SCN verkleinert werden, die auch bei Abwesenheit von Fe gemäß den Angaben der Tab. 8 (Versuch 2 und 3) extrahiert wird, und zwar wurde der Mittelwert aus diesen beiden Versuchen, d. h. 0,06%, für die prozentuale Verteilung des Ammonrhodanids gewählt. Auf diese Weise korrigierte man die Angaben der Spalte 3.

Wie die Tab. 9 und besonders deutlich auch Abb. 6, in der als Abszisse die Verteilungskoeffizienten des Eisens aufgetragen sind, zeigen, sinkt

das Verhältnis SCN : Fe im Äther zunächst steil ab, bleibt aber bei weiterer NH_3-Zugabe konstant auf dem Wert 4, trotzdem die Verteilungskoeffizienten von Versuch zu Versuch niedriger werden. Die NH_4-Bestimmungen im Äther dienten zur Kontrolle dieses Ergebnisses und beweisen, daß Rhodanwasserstoffsäure nicht mehr in nennenswertem Umfange vorhanden war. Die in Spalte 4 angegebenen korrigierten Molverhältnisse müssen als Beweis für die Extraktion eines komplexen Ammonium-Eisenrhodanids angesehen werden, wenn man nicht die unwahrscheinliche Annahme machen will, daß die Verteilung von NH_4SCN

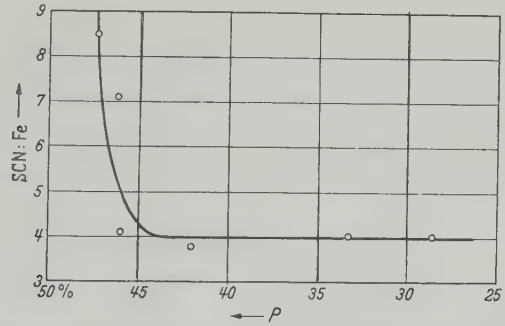


Abb. 6. Molverhältnis SCN:Fe im Äther bei Zusatz verschiedener NH_3-Mengen zur Wasserschicht.

bei Gegenwart von Fe-Rhodanid auch ohne Komplexbildung in dem angegebenen Ausmaße erhöht wird. Ob das Eisen als $(NH_4)Fe(SCN)_4$ oder als Gemisch von $Fe(SCN)_3$ mit einem höheren Rhodanatokomplex, z. B. $(NH_4)_3Fe(SCN)_6$, extrahiert wird, läßt sich auf Grund dieser Versuche nicht sicher entscheiden, doch spricht die Angabe von Rosenheim u. Cohn[63], die Verbindung $(NH_4)_3Fe(SCN)_6$ spalte beim Lösen in Äther NH_4SCN ab, für die erstere Formel[63a].

Weitere, im Prinzip ebenso wie beim Fe durchgeführte Versuche mit einer Reihe von anderen Elementen zeigt Tab. 10. Allerdings wurden nicht jedesmal die NH_3-Zusätze bei den einzelnen Rhodaniden systematisch variiert, sondern man begnügte sich damit, das Verhältnis SCN : Metall in Äther für bestimmte NH_4SCN-Konzentrationen der Wasserschichten immer nur einmal zu ermitteln. Um möglichst sicher zu gehen, daß in den wäßrigen Ausgangslösungen keine freie Rhodanwasserstoffsäure mehr vorhanden war, wurde NH_3 jeweils bis zur eben beginnenden Hydroxydfällung zugegeben. Durch Vergleichen der bei diesen Versuchen ebenfalls bestimmten prozentualen Verteilung (Spalte 2) mit den früher aus sauren Lösungen erhaltenen Werten (Spalte 3, „P'%") kann man wiederum bis zu einem gewissen Grade Schlüsse über die Bildung von Ammonium-Rhodanatokomplexen oder Hydrolysen-

produkten, d. h. über die Entfernung der freien Säure, ziehen. Versuch 16 wurde aus Tab. 9 entnommen und zum Vergleich nochmals mit angeführt.

In gleicher Weise wie bei Fe wurden auch hier die gefundenen Werte der Molverhältnisse NH_4 : Me : SCN für mitextrahiertes NH_4SCN korrigiert (Spalte 5). Vermutlich ist allerdings bei den Versuchen mit 1 Mol NH_4SCN/l in der Wasserschicht die wiederum zu 0,06% angenommene Verteilung des Ammonrhodanids zu hoch, da dieser bei 3,0 und 7,0 Mol NH_4SCN/l bestimmte Wert mit fallender SCN-Konzentration absinken dürfte. Die Korrekturen mögen daher in diesen Fällen etwas zu groß ausgefallen sein.

Die Untersuchung des Zn- und Co-Rhodanids konnte ohne Ammoniakzusatz zur Wasserschicht durchgeführt werden, da die Neigung zur Hydrolyse bei diesen beiden Elementen gering ist. Hier wurden neutrale, NH_4SCN-haltige Chloridlösungen ausgeschüttelt. Bei den Versuchen 3 und 18 analysierte man die mittleren der drei flüssigen Phasen, die durch bloßes Abdunstenlassen des Äthers zur Krystallisation gebracht werden konnten. In beiden Fällen bildeten sich lange Krystallnadeln, welche beim Co tief blau, beim Zn farblos anfielen. Die Analysen ergaben folgende Werte:

	gef. %	ber. für $(NH_4)_2Zn(SCN)_4 \cdot 4\,H_2O$ %
Zn	16,25	16,11
SCN	58,3	57,2
NH_4	9,3	8,9
H_2O	16,3	17,8

	gef. %	ber. für $(NH_4)_2Co(SCN)_4 \cdot 4\,H_2O$ %
Co	14,0	14,8
SCN	58,7	58,2

Danach handelte es sich ohne Zweifel um die in der Literatur bereits beschriebenen Verbindungen $(NH_4)_2Zn(SCN)_4 \cdot 4\,H_2O$ und $(NH_4)_2Co(SCN)_4 \cdot 4\,H_2O$.

Die aus den Analysen berechneten, in Spalte 4 angeführten Me : SCN-Verhältnisse wurden bei den Versuchen 3 und 18 nicht korrigiert, da die Verteilung des NH_4SCN bei Gegenwart von drei flüssigen Phasen nicht bekannt ist.

Wie aus der Tab. 10 hervorgeht, werden bei kleinen NH_4SCN-Konzentrationen der Ausgangslösungen Zn, Sc, Ga, In, U und Fe im wesentlichen als normale Rhodanide $Zn(SCN)_2$, $Sc(SCN)_3$, $Ga(SCN)_3$, $In(SCN)_3$, $UO_2(SCN)_2$ und $Fe(SCN)_3$* extrahiert, allerdings zeigen Zn (Versuch 2)

* Die auf Schlesinger u. van Valkenburgh[58] zurückgehende Angabe, Eisen würde dimolekular, und zwar als $Fe[Fe(SCN)_6]$ extrahiert, ist bisher nicht bewiesen. Aus den Versuchen dieser Autoren läßt sich nur schließen, daß *wasserfreies* Fe^{III}-Rhodanid in trockenem Äther und in Benzol mit dem doppelten Molekulargewicht löslich ist. Bei der Extraktion aus wäßrigen Lösungen liegen die Verhältnisse aber anders, wie z. B. schon aus der Tatsache hervorgeht, daß das Fe-Rhodanid zwar mit Äther, nicht aber mit Benzol ausgeschüttelt werden kann. Die Analysen der Ätherschichten nach Tab. 10 dieser Arbeit lassen selbstverständlich keine Aussagen über Molekelgröße oder Solvatation der extrahierten Verbindungen zu.

Tabelle 10. *Analysen der Ätherschichten beim Ausschütteln verschiedener Rhodanide.*

Nr.	1 Zusammensetzung der Ausgangslösung Mol NH_4SCN/l	2 P %	3 P'%	4 Molverhältnis in Äther gef. NH_4 : Metall : SCN	5 Molverhältnis korr. NH_4 : Metall : SCN
1	0,3 Mol $BeCl_2$/l 7,0	27,3	92,2	— $1 : 2{,}1_2$	— $1 : 2{,}0_6$
2	0,3 „ $ZnCl_2$/l 1,0	87,2	96,0	— $1 : 2{,}2_0$	— $1 : 2{,}1_8$
3	0,3 „ „ 7,0	—	—	$2{,}0_8 : 1 : 4{,}0_4$	—
4	0,3 „ $AlCl_3$/l 6,0	18,4	20	$0{,}2 : 1 : 3{,}2_3$	$0{,}1 : 1 : 3{,}1_4$
5	0,2 „ $ScCl_3$/l 2,0	30,5	55,4	— $1 : 2{,}9_7$	— $1 : 2{,}9_2$
6	0,2 „ „ 7,0	55,2	89,0	$0{,}6 : 1 : 3{,}4_8$	$0{,}5 : 1 : 3{,}4_4$
7	0,2 „ $GaCl_3$/l 1,0	35,4	65,4	— $1 : 3{,}1_3$	— $1 : 3{,}0_5$
8	0,2 „ „ 3,0	24,8	90,5	$0{,}6 : 1 : 3{,}5_8$	$0{,}5 : 1 : 3{,}5_3$
9	0,2 „ „ 7,0	10,1	99,4	— $1 : 4{,}2_5$	— $1 : 3{,}9_5$
10	0,1 „ $InCl_3$/l 2,0	72,6	75,1	— $1 : 3{,}2_8$	— $1 : 3{,}2_6$
11	0,2 „ „ 7,0	43,5	47,6	$1{,}4 : 1 : 4{,}3_7$	$1{,}4 : 1 : 4{,}3_2$
12	0,1 „ $(NH_4)_2SnCl_6$/l 7,0	97,1	$> 99{,}9$	— $1 : 5{,}6_9$	— $1 : 5{,}6_3$
13	0,2 „ $MoOCl_3$/l 7,0	15,3	~ 97	— $1 : 4{,}7_1$	— $1 : 4{,}5_6$
14	0,1 „ UO_2Cl_2/l 1,0	21,8	45,1	— $1 : 2{,}0_1$	— $1 : 1{,}9_6$
15	0,1 „ $FeCl_3$/l 1,0	72,8	88,9	— $1 : 2{,}9_9$	— $1 : 2{,}9_8$
16	0,1 „ „ 7,0	28,6	53,3	$1{,}2 : 1 : 4{,}2_4$	$1{,}0 : 1 : 4{,}0_6$
17	0,1 „ $CoCl_2$/l 2,0	5,7	37,7	— $1 : \sim 5$	— $1 : \sim 4{,}7$
18	0,3 „ „ 7,0	—	—	— $1 : 4{,}2_6$	—

und In (Versuch 10) auch unter diesen Bedingungen schon Anzeichen von Komplexbildung, da der SCN-Gehalt des Äthers deutlich über dem nach der Formel zu erwartenden liegt. Mit steigender Ammonrhodanidkonzentration der Wasserschicht nimmt das Verhältnis SCN : Metall im Äther und damit der als Komplex extrahierte Anteil zu, wie besonders schön am Beispiel des Ga verfolgt werden kann. Uran wurde wegen der ungünstigen Verteilungskoeffizienten bei diesen Bedingungen nicht untersucht, doch kann aus dem Absinken der Verteilungskurve (Abb. 5) auf die Bildung schlecht extrahierbarer Rhodanatokomplexe geschlossen werden. Be und Al gehen als normale Rhodanide $Be(SCN)_2$ und $Al(SCN)_3$ in den Äther; die bei beiden etwas zu hohen SCN-Werte dürften auf Versuchsfehler zurückzuführen sein.

Die Ergebnisse der Tab. 10 lassen zwar Bildung und Extraktion von Komplexen erkennen, geben aber keine Möglichkeit, deren Formeln festzustellen, da das Vorliegen von Mischungen verschiedener Verbindungen ohne Anwendung andersartiger Methoden (Co und Zn vgl. oben) nicht ausgeschlossen werden kann. Auffällig ist jedoch, daß mehrfach das Molverhältnis SCN : Me $\sim 4:1$ erreicht wird, welches allerdings bei Mo, Sn, In und Co deutlich überschritten wird.

Der Molybdänversuch ist jedoch wegen der großen Neigung des Mo^V zur Hydrolyse nur von geringem Wert, während bei In das Verhältnis nur wenig höher als 4 : 1 liegt. In den Ausgangslösungen beider Indium-Versuche hatte sich schon Hydroxyd gebildet, trotzdem war die prozentuale Verteilung fast ebenso hoch wie bei den Versuchen mit angesäuerten Lösungen. Überraschend war, daß Sn trotz der im allgemeinen großen Bildungstendenz der SnX_6-Komplexe nicht oder nicht allein als $(NH_4)_2Sn(SCN)_6$ extrahiert wird, sondern daß auch noch weniger SCN enthaltende Verbindungen mit übergehen. Es wurde versucht, aus einem Teil der Ätherschicht definierte Verbindungen zu gewinnen; man erhielt aber nur eine farblose, zähe Masse, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Eine ohne Säurezusatz hergestellte Pinksalzlösung mit 1,0 Mol NH_4SCN/l zersetzte sich beim Schütteln mit Äther unter starker Hydroxydabscheidung, so daß die Phasen sich emulgierten und der Versuch aufgegeben werden mußte.

Beim Co-Versuch Nr. 17 ist ein Überschreiten des Molverhältnisses 4 : 1 nicht erwiesen, da wegen des kleinen Verteilungskoeffizienten die Co- und SCN-Mengen im Äther sehr gering und damit die Analysenfehler recht groß waren. Dieser Versuch kann nur als Hinweis dafür angesehen werden, daß auch bei niedriger NH_4SCN-Konzentration Co nicht als normales Rhodanid extrahiert wird. Vielmehr dürfte bei Co und Zn die Extraktion der Tetrarhodanatokomplexe als gesichertes Ergebnis anzusehen sein, und die Versuche der Tab. 10 ergeben eine Erklärung für den verschiedenen Verlauf der Verteilungskurven dieser beiden Elemente: In den 7 Mol NH_4SCN/l enthaltenden Lösungen sind überwiegend diese Komplexe vorhanden, welche beide mit Äther extrahiert werden können. Mit abnehmender SCN-Konzentration tritt Zerfall in die Komponenten ein, aber nur $Zn(SCN)_2$ vermag in den Äther zu gehen, während $Co(SCN)_2$ überwiegend in der Wasserschicht bleibt, so daß die Verteilungskurve des Kobalts absinkt, die des Zinks aber durch die Komplexdissoziation nicht wesentlich beeinflußt wird.

Unerwarteterweise gingen beim Extrahieren neutraler oder sehr schwach saurer Lösungen in mehreren Fällen Ammoniumsalze von Rhodanatosäuren in den Äther. Es ist anzunehmen, daß aus stärker sauren Lösungen auch die entsprechenden freien Säuren extrahiert werden.

Ergebnisse.

Als wesentliches Ergebnis dieser Versuche muß die Festlegung der Bedingungen angesehen werden, unter denen eine ganze Anzahl von Rhodaniden mit Äther ausgeschüttelt rden kann. Aus den angegebenen Verteilungskurven lassen sich sofort die Rhodanidkonzentrationen ablesen, die die besten Trennungseffekte erwarten lassen. Man wird z. B. bei der Abtrennung des Eisens von In[29], Al[64] oder Be[65] oder des Zinks von Co[16] darauf achten, daß die NH_4SCN-Konzentration nicht zu groß gewählt wird. Andererseits kann man durch besonders große Rhodanidzusätze verschiedene Elemente, z. B. U oder V in der Wasserschicht zurückhalten. Zahlreiche interessante Trennungsmöglichkeiten, die nach den bisherigen Kenntnissen nicht vorausgesehen werden konnten, erscheinen nunmehr im Prinzip als möglich. Allerdings müssen in jedem einzelnen Falle die Bedingungen noch genauer festgelegt und Störungen ausgeschlossen werden.

Zusammenfassung.

Die Verteilung der Rhodanide folgender Elemente zwischen wäßrigen Lösungen und Diäthyläther wird in Abhängigkeit vom NH_4SCN-Gehalt der Wasserschicht untersucht: Be, Co, Zn, Al, Sc, Ga, In, Fe^{III}, Ti^{III}, Ti^{IV}, V^{IV}, Sn^{IV}, Mo^{V} und U^{VI}. Bei einer größeren Anzahl von Rhodaniden, die nur in geringem Umfange in den Äther gehen, werden einzelne Verteilungskoeffizienten bestimmt. Durch Analyse der Ätherschichten nach Extraktion weitgehend neutralisierter Ausgangslösungen werden verschiedentlich normale Rhodanide, bei anderen Versuchen auch Ammoniumsalze von Rhodanatosäuren im organischen Lösungsmittel festgestellt.

Herrn Prof. Dr. W. Fischer danke ich für Institutsmittel und zahlreiche Anregungen.

Literatur.

[1] 5. Mitteilung: Bock, R., u. E. Bock: Z. anorg. Chem. **263**, 146 (1950). — [2] Fischer, W., u. R. Bock: Z. anorg. Chem. **249**, 146 (1943). — [3] Fischer, W., u. W. Chalybäus: Z. anorg. Chem. **255**, 79 (1948). — Fischer, W., W. Chalybäus u. M. Zumbusch: Z. anorg. Chem. **255**, 277 (1948). — [4] Grahame, D. C., u. G. T. Seaborg: J. Amer. Chem. Soc. **60**, 2524 (1938). — [5] Hantzsch, A., u. A. Vagt: Z. phys. Chem. **38**, 705 (1901). — [6] Klason, P.: J. f. prakt. Chem. [NF] **35**, 400 (1887). — [7] Hantzsch, A., u. B. Hirsch: Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 947 (1896). —

[8] Stokes, H. N., u. J. R. Cain: J. Amer. Chem. Soc. **29**, 409 (1907). — [9] Palazzo, F. C., u. G. Scelsi: Gazz. chim. Ital. **38**, 667 (1908). — [10] Bjerrum, N.: Z. anorg. Chem. **119**, 39 (1921). — [11] Bailey, H. C.: J. Chem. Soc. **1927**, 2065. — [12] Rothe, J. W.: Mitt. Kgl. techn. Versuchsanst. **10**, 132 (1892); vgl. diese Z. **40**, 809 (1901). — [13] Schunke, J.: Z. phys. Chem. **14**, 331 (1894). — [14] Miller, C. C.: J. Chem. Soc. **1947**, 1347. — [15] Rosenheim, A., u. E. Huldschinsky: Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 3913 (1901). — [16] Johnson, E. A., u. W. C. Johnson: Analyst. **74**, 561 (1949). — [17] Skey, W.: Chem. News **16**, 201, 324 (1867); vgl. diese Z. **7**, 250 (1868). — [17a] von Grossmann, O.: Chem. Ztg. **54**, 402 (1930). — [18] Vogel, H. W.: Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 2314 (1879); vgl. diese Z. **21**, 563 (1882). — [19] Treadwell, F. P.: Z. anorg. Chem. **26**, 108 (1901); vgl. diese Z. **44**, 220 (1905). — [20] Rosenheim, A., u. E. Huldschinsky: Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 2050 (1901); vgl. diese Z. **44**, 220 (1905). — [21] Weber, H.: Chem. Ztg. **54**, 61 (1930). — [22] Vgl. u. a. Bayliss, N. S., u. R. W. Pickering: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 446 (1946); vgl. diese Z. **128**, 346 (1948). — Young, R. S., u. A. J. Hall: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 264 (1946); vgl. diese Z. **128**, 346 (1948). — [23] Ditz, H., u. R. Hellebrand: Z. anorg. Chem. **219**, 97 (1934); vgl. diese Z. **109**, 126 (1937). — [24] Claus, C.: Lieb. Ann. **99**, 48 (1856). — [25] Vgl. die Übersicht bei D. Davidson: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **12**, 40 (1940). — [26] Hantzsch, A., u. F. Sebald: Z. phys. Chem. **30**, 258 (1899). — [27] Hacker, W., A. Zimmermann u. H. Rechmann: diese Z. **129**, 104 (1949). — [28] Stein, G.: Dinglers Polytechn. Journ. **250**, 36 (1883). — [29] Dennis, L. M., u. W. C. Geer: J. Amer. Chem. Soc. **26**, 437 (1904). — Mathers, F. C.: J. Amer. Chem. Soc. **29**, 485 (1907); **30**, 209 (1908); vgl. diese Z. **46**, 809 (1907). — [30] Patscheke, G., u. W. Schaller: Z. anorg. Chem. **235**, 257 (1938). — [31] Bjerrum, N., u. A. Kirschner: D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter, Naturvidensk. og Mathem. Afd. 8, Raekke V, 1, 1918. — [32] Rosenheim, A., E. Hilzheimer u. J. Wolff: Z. anorg. Chem. **201**, 170 (1931). — [33] Alimarin, I. P., u. R. L. Podval'naya: J. Anal. Chem. (russ.) **1**, 30 (1946); durch Chem. Abstr. **1949**, 2543. — [33a] Barbieri, G. A.: Atti R. Accad. Naz. Linc. [6], Rend. **13**, 433 (1931). — [34] Bjerrum, N.: Z. anorg. Chem. **118**, 131 (1921); **119**, 54 (1921). — [35] Vgl. z. B. Philip, J. C., u. A. Bramley: J. Chem. Soc. **103**, 795 (1913). — [36] Braun, C. D.: diese Z. **2**, 37 (1863). — [36a] Vgl. z. B. Hurd, L. C., u. H. O. Allen: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **7**, 396 (1935); vgl. diese Z. **111**, 29 (1937/38). — [37] Vgl. u. a. Kalischer, B.: Diss. Berlin 1902. — Rosenheim, A., u. M. Koss: Z. anorg. Chem. **49**, 148 (1906). [37a] James, R. G., u. W. Wardlaw: J. Chem. Soc. **1928**, 2726. — [38] Hölemann, H.: Z. anorg.Chem. **235**, 1 (1938). — [39] Fischer, W., W. Dietz, W. Brünger u. H. Grieneisen: Z. angew. Chem. **49**, 719 (1936); vgl. diese Z. **108**, 45 (1937). — [40] Pascal, P.: Compt. rend. **158**, 1672 (1914). — [41] Koppel, I., u. R. Goldmann: Z. anorg. Chem. **36**, 281 (1903); vgl. diese Z. **44**, 222 (1905). — [42] Olsson, O.: Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 578 (1913). — [43] Feigl, F., u. P. Krumholz: Z. angew. Chem. **45**, 674 (1932); vgl. diese Z. **98**, 294 (1934). — [44] Noddack, I. u. W.: Z. anorg. Chem. **181**, 17 (1929); **183**, 358 (1929); vgl. diese Z. **82**, 187 (1930). — [45] Geilmann, W., F. W. Wrigge u. F. Weibke: Z. anorg. Chem. **208**, 217 (1932); vgl. diese Z. **105**, 364 (1936). — [46] Mylius, F., u. C. Hüttner: Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1315 (1911). — Mylius, F.: Z. anorg. Chem. **70**, 203 (1911). — [47] Furman, N. H., u. W. M. Murray: J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1689 (1936); vgl. diese Z. **111**, 419 (1937/38). — [48] King, W. J.: Ind. Eng. Chem. **15**, 350 (1923); vgl. diese Z. **74**, 122 (1928). — [49] Noddack, I.: Z. anorg. Chem. **225**, 342 (1935). — [50] Tommila, E.: Suomen Kemistilehti **7 B**, 79 (1934); durch: Chem. Zentralbl. **1934** II, 643; vgl. diese Z. **103**, 367 (1935). — Heinrichs, H., u. M. Hertrich: Glastechn. Ber. **2**, 113 (1924). — [51] Karnaukhov, Yu. J.: Nauch. Raboty Studentov Voronezh. Gosudarst. Univ. **1939** I.

61; durch: Chem. Abstr. **1940**, 7214. — [52] Kahane, E.: Bull. Soc. Chim. [4], **41**, 1407 (1927). — [53] Krauss, F., u. H. Umbach: Z. anorg. Chem. **179**, 357 (1929). — [54] Über die Rhodanide von Pt-Metallen vgl. auch M. Hirsch: Chem. Ztg. **46**, 390 (1922); W. Singleton: Ind. Chemist **3**, 121 (1927); W. N. Iwanoff: Chem. Ztg. **47**, 209 (1923); E. B. Sandell: Colorimetric Determination of Traces of Metals, 2nd Ed. New York 1950, S. 532. — [55] Nach I.G.Farbenindustrie, franz. Pat. 897822 (1944) können Alkalirhodanide mit niederen Ketonen ausgeschüttelt werden. — [56] Vgl. auch Krüger, D., W. Büssem u. E. Tschirsch: Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1601 (1936); vgl. diese Z. **110**, 431 (1937). — Krüger, D., u. E. Tschirsch: Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1378 (1941). — Tschirsch, E., u. D. Krüger: Chem. Ztg. **66**, 159 (1942). — [57] Krüss, G., u. H. Mohrat: Lieb. Ann. **260**, 193 (1890). — [58] Schlesinger, H. J., u. H. B. van Valkenburgh: J. Amer. Chem. Soc. **53**, 1214 (1931); vgl. diese Z. **91**, 17 (1933). — [59] Scagliarini, G.: Gazz. chim. Ital. **48** II, 72 (1918); durch: Chem. Zbl. **1919** I, 716. — [60] Krauskopf, F. C., u. C. E. Swartz: J. Amer. Chem. Soc. **48**, 3021 (1926); vgl. diese Z. **74**, 127 (1928). — [61] Sandell, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, 2nd Ed.. New York 1950, S. 130. — [62] Druce, J. G. F.: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **54**, 334 (1935). — [63] Rosenheim, A., u. R. Cohn: Z. anorg. Chem. **27**, 280 (1901). — [63a] Über die Verteilung von Fe-Rhodanidkomplexen vgl. auch J. Bjerrum, Metal Ammine Formation in Aqueous Solution, Copenhagen: P. Haase & Son 1941. — [64] Underhill, F. P., u. F. J. Peterman: Am. Journ. Physiol. **90**, 1 (1929); durch: Chem. Zentralbl. **1930** I, 109. — [65] Stöcker, J.: Diss. Münster (1925).

Dr. R. Bock, Hannover, Callinstr. 46.

Aus dem Institut für anorganische Chemie und Elektrochemie
der Rhein.-Westf. Technischen Hochschule.

Versuch einer Kinetik analytischer Methoden*.

Von
A. Schleicher.

(Eingegangen am 16. Oktober 1950.)

Von den in den letzten Jahrzehnten entwickelten physikalischen Methoden der analytischen Chemie beanspruchen unser Interesse in ganz besonderem Maße die spektroskopischen und spektrographischen, weil sie in ihren Grundlagen den vorwiegend chemischen am nächsten stehen. Während z. B. die colorimetrischen Verfahren auf der Bildung von gefärbten Molekülen auf chemischem Wege basieren, sind die spektroskopischen von jeglichem chemischen Vorgang unabhängig und bestrebt, diesen zu umgehen. Wie weit dies bisher gelungen ist oder noch gelingen wird, soll hier nicht näher diskutiert werden, denn in einer großen Reihe von Anwendungen, so bei den Metallen, wird ein chemischer Vorgang, etwa ein solcher der Überführung in wäßrige Lösung mit Erfolg umgangen. Es gelingt durch die direkte Verdampfung der Probe in Flamme, Bogen oder Funken und unter Beobachtung der erzielten Spaltbilder,

* Herrn Prof. Dr. W. Geilmann zum 60. Geburtstag gewidmet.

sowohl eine qualitative wie auch quantitative Aussage zu machen und das in einer verhältnismäßig kurzen Zeit und mit einer sehr hohen Empfindlichkeit.

Die Rivalität, welche hier das physikalische Verfahren dem chemischen bietet, hat seiner Zeit die Gemüter heftig erregt und führt noch heute zu der Frage, wie dies möglich sei, bzw. zu der weiteren nach den gemeinsamen Grundlagen beider.

Geht man ihnen nach, so findet man, daß diese rein energetischer Natur sind. Im Falle der ersteren werden die Bestandteile verdampft und in angeregte Atome und Ionen übergeführt, während sie im letzteren Falle ebenfalls in Ionen in einem zumeist wäßrigen Medium übergehen.

Diesem ersten Schritt der Aktivierung schließt sich in beiden Fällen ein zweiter, und zwar ein solcher der Entaktivierung an. Bei der Spektralanalyse wird die aufgenommene Energie wieder ausgestrahlt und kann nach Frequenz und Intensität ausgewertet werden. Dabei vollziehen sich beide Vorgänge mit Sekundenschnelle, da der aktivierte Zustand höchst instabil ist. Im anderen Falle gelangt man zu wesentlich beständigeren Energiestufen, so daß man die Zerlegung in einem zeitlichen Nacheinander durchführen kann. Auch hierbei erfolgt der zweite Schritt durch eine Entaktivierung, indem man die erhaltenen Ionen wieder in Atome und Moleküle überführt, wobei man darauf achtet, daß diese für die verschiedenen Bestandteile charakteristisch und spezifisch sind, so daß man sie sowohl nach Art wie auch nach Menge bestimmen kann.

Arbeit und Leistung.

Ist somit der grundlegende Vorgang fast aller analytischer Erkennungs- und Bestimmungsweisen ein energetischer, so kommen für ihn auch die Gesetzmäßigkeiten der Thermodynamik in Frage. Wie aber steht es damit?

Die Darstellung der analytisch wichtigen Vorgänge erfolgt bisher in dreierlei Weisen, von denen die jeweils folgende und jüngere auf den vorhergehenden aufbaut. Die erste derselben ist die rein phänomenologische Beschreibung der Erscheinungen, die Beobachtung charakteristischer Farben, Fällungen, Formen und Gerüche. Die zweite Art baut auf den Begriffen von Atom und Molekül auf und ist damit eine rechnerisch stöchiometrische. Sie findet ihren Ausdruck in den Reaktionsgleichungen. Die dritte Art ist bereits eine energetische und basiert auf dem Begriff der maximalen Arbeit und des Gleichgewichts und behandelt die Erscheinungen im Gleichgewichtszustand unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes. Will man nunmehr die Unterschiede des Zeitverbrauchs diskutieren, so muß man von der energetisch statischen Darstellung zu einer vierten Art nämlich der energetisch kinetischen übergehen und die Reaktionsgeschwindigkeit einbeziehen.

Verzögerte Verfahren.

Ein Überblick über die analytisch verwerteten Reaktionen lehrt nun, daß die Mehrzahl derselben keinen oder doch nur außerordentlich kleinen Zeitverbrauch aufweist. Ein solcher wird vermieden, da sich gezeigt hat, daß verzögerte Reaktionen im allgemeinen zu ungenauen Resultaten führen. So geht das Streben der Analytiker nach schnellen Vorgängen und so versteht man, daß die Anwendung der Kinetik auf analytische Vorgänge kaum einen Ansatz gefunden hat. Man wird also zur Anwendung ihrer Sätze nur da gelangen, wo ein Verfahren so weit verzögert werden kann, daß sich sein zeitlicher Ablauf messend verfolgen läßt.

Ein solcher Fall ist beispielsweise bei den elektroanalytischen Verfahren gegeben. Taucht man ein Stück Zink in eine Lösung von Kupfersulfat, so schlägt sich metallisches Kupfer in einer sehr schnellen Reaktion auf dem Zink nieder. Es vollzieht sich:

$$Zn + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftharpoons Cu + Zn^{\cdot\cdot}$$

Dies ist aber analytisch nicht zu verwerten, da sich das niedergeschlagene Metall vom Zink bald ablöst und sich deshalb nur ungenau bestimmen läßt. Erst die Verzögerung dieses Vorganges durch eine Aufteilung und Trennung der Reaktionspartner ermöglicht die genaue Bestimmung. Sie basiert auf dem Prinzip der „inneren Elektrolyse" und gestattet nicht nur die bequeme Messung der Dauer, sondern auch ausgehend von dem Begriff der maximalen Arbeit, die Bestimmung der analytisch interessierenden geleisteten Arbeit und der Leistung selbst. Schließt man zu diesem Zwecke den nach dem Muster des Daniellschen galvanischen Elementes oben angeführten Vorgang kurz, d. h. verbindet man beide Metalle miteinander leitend, so wird die sonst freiwerdende elektrische Energie in dem chemischen Vorgang aufgezehrt. Sieht man von den thermischen Effekten ab und beschränkt man die Messungen auf die ausgeschiedene Menge Kupfer und den verbleibenden Rest an Kupfer-Ionen, so gelangt man zu der „analytisch genutzten Arbeit". Dividiert man diese durch die Dauer, so ergibt sich die „analytisch genutzte Leistung". Bezeichnet man die erfaßte Menge an Metall mit g, gemessen in mg, führt sie unter Berücksichtigung der elektrochemischen Äquivalente in Coulomb (C) über und führt man die meßbare Änderung der Ionenkonzentration unter Berücksichtigung der Gaskonstante, der absoluten Temperatur und der Wertigkeitsänderung in die Änderung des Potentials ($\Delta\varepsilon$V) über, so läßt sich die genutzte Arbeit, A_g, nach der Formel berechnen:

$$A_g = \frac{g \cdot \Delta\varepsilon}{\text{el. Aeq.}}\,\text{V} - \text{C}.$$

Bezeichnet man den Zeitverbrauch mit t, gemessen in Sekunden, so ergibt sich die analytisch genutzte Leistung, L_g, aus:

$$L_g = \frac{g \cdot \Delta\varepsilon}{t \cdot \text{el. Aeq.}} \text{ V} - \text{A bzw. Watt.}$$

Man gelangt also zu Verfahrenswerten in elektrischen Einheiten.

Folgerungen.

Die Fassung des Arbeitsbegriffes führt zu zwei wichtigen, grundsätzlichen Erkenntnissen, die zwar längst bekannt sind, hier aber zum ersten Male einen gesetzmäßigen Ausdruck finden.

Betrachtet man, wie oben dargestellt, den analytischen Grundvorgang als eine Aktivierung und Entaktivierung und sieht man in letzterer eine Überführung von freier Energie in Arbeit, so muß auch hier der zweite Hauptsatz der Thermodynamik gelten. Er lehrt, daß die Rückführung der Energie in Arbeit niemals vollständig ist. Das bedeutet analytisch, daß es unmöglich ist, die aktivierten Atome oder Ionen wieder völlig in den atomaren oder molekularen Zustand zurückzuführen. Damit findet die analytisch so bedeutsame „Genauigkeit" eine neue Anwendung, sie stellt den Grad dar, mit welchem diese Rückführung behaftet ist. Fügt man diesen Grad als Quotient der „analytisch genutzten Arbeit und Leistung" zu, so kommt man zu demjenigen der „analytisch nutzbaren Arbeit und Leistung" und gelangt damit zu einer neuen, nun alle wichtigen Größen einschließenden Bewertung der Methoden. Bezeichnet man die analytisch nutzbare Arbeit mit A_n und die analytisch nutzbare Leistung mit L_n, die Genauigkeit mit Γ, so ist:

$$A_n = \frac{g \cdot \Delta\varepsilon}{\text{el. Aeq.} \cdot \Gamma} \text{ V} - \text{C} \text{ und } L_n = \frac{g \cdot \Delta\varepsilon}{\Gamma \cdot t \cdot \text{el. Aeq.}} \text{ Watt.}$$

Nunmehr bezeichnen g die zur Analyse vorgelegte Menge, t die empirisch in Reihenversuchen ermittelte durchschnittliche Dauer und Γ die ebenso ermittelte mittlere Genauigkeit, gemessen in % gegen 100.

Werden also beispielsweise 200 mg $Cu^{\cdot\cdot}$ zur Analyse vorgelegt, beträgt ihre durchschnittliche Abscheidungsdauer 5 min bei einem ebenso durchschnittlichen Potentialgefälle von rund 0,24 V, beträgt weiterhin die durchschnittliche Genauigkeit 99,88%, entsprechend einem Γ-Wert von 0,9988 und das elektrochemische Äquivalent 0,3294 mg/C, so ist die nutzbare Arbeit $A_n = 145{,}9$ V — C und die nutzbare Leistung $L_n = 0{,}486$ W.

Die genaue Berechnung kann wegen der mit der Kupferabscheidung unvermeidlichen Wasserstoffabscheidung nur durch Integration auf graphischem Wege erfolgen[2].

Die zweite grundsätzliche Erkenntnis aus dem Arbeitsbegriff ist die, daß jede analytische Bestimmung auf zwei Faktoren beruhen muß, nämlich dem Kapazitätsfaktor der erfaßten Menge und dem Intensitätsfaktor des erzielten Konzentrationsgefälles. Basierte man bisher die Auswertung analytischer Verfahren lediglich auf der Erfassung der Menge

oder derjenigen der Konzentration, so fordert der Arbeitsbegriff die Berücksichtigung beider Faktoren.

Dies lehren vor allen Dingen die titrimetrischen Verfahren, bei welchen die Kapazität durch den Verbrauch an Titerlösung und die Intensität durch die Beobachtung der Endkonzentration (Indikation) festgestellt werden. Bei den gravimetrischen Methoden scheint man nur mit dem ersteren Faktor auszukommen, in Wirklichkeit aber muß die Überschreitung einer gewissen Konzentrationsstufe des fällenden Ions vermieden werden, um die Abscheidung anderer Bestandteile oder die Wiederauflösung bereits gefällter Anteile zu verhindern. Die reinen Konzentrationsmessungen der physikalischen Methoden sind auf die genaue Gehaltsbestimmung und den Gültigkeitsbereich der Anwendung eines Standards angewiesen. Er übernimmt die Rolle der Kapazitätsmessung. Schließlich gestattet jede qualitative Analyse neben der Artangabe auch eine, wenn auch nur angenäherte, Aussage über die vorliegende Menge.

Der innere Widerstand und das Leistungsgesetz.

Ist, wie oben geschildert, ein analytischer Vorgang durch Aufteilen des Reaktionsraumes in seinem Ablauf verzögert, so bestehen offenbar hemmende Momente. Es handelt sich dabei um den „inneren Widerstand" des vorhandenen galvanischen Elementes. Seiner Natur nach ist er ein durchaus mannigfaltiger, und zwar handelt es sich sowohl um rein physikalische wie auch rein chemische Momente. Zu ersteren gehört die Leitfähigkeit der vorhandenen Elektrolyte und Membranen, welche die Lösungen voneinander trennen. Aber auch dann, wenn keine trennenden Wandungen vorhanden sind, entstehen innere Widerstände. Der Elektrolyt ist nur scheinbar homogen (Konzentrations- und Diffusionseffekte). Sie können durch Bewegen oder Rühren weitgehend beseitigt werden. Endlich gibt es bei gewissen Metallen Passivitätserscheinungen und bei den Komplexen Erschwerungen, die sich in einer Verzögerung der Abscheidung oder Auflösung bemerkbar machen.

Damit aber ist die Mannigfaltigkeit der hemmenden Momente und die Verschiedenartigkeit ihrer Wirkungsweisen bei weitem nicht erschöpft. Es ist auch nicht möglich, diesem oder jenem Faktor eine generelle beschleunigende oder verzögernde Wirkung zuzuschreiben, vielmehr müssen sie alle einzeln studiert werden[3]. Allgemein aber hat sich gezeigt, daß der innere Widerstand im Laufe eines Fällungsvorganges wächst, so daß offenbar mit dem Ende desselben auch ein Maximalwert erreicht wird.

Da weiterhin das Ohmsche Gesetz auch für den Stromfluß im Inneren eines galvanischen Elementes gilt, läßt sich der innere Widerstand in ein diesem analoges Gesetz einsetzen und aus ihm berechnen. Verfasser hat

dieses Gesetz das „Leistungsgesetz" genannt, weil es die Leistungsfaktoren enthält[1]. In ihm bezeichnet $\frac{g}{t}$ die Reaktionsgeschwindigkeit und $\frac{g}{t \cdot \text{el. Aeq.}}$ die zugehörige Stromstärke. Gibt man dem inneren Widerstand das Symbol W_i, so gilt: $\frac{g}{t \cdot \text{el. Aeq.}} W_i = \Delta\varepsilon$. Daraus folgt für W_i: $W_i = \frac{t \cdot \text{el. Aeq.} \cdot \Delta\varepsilon}{g}$. Er ist in Ω (Ohm) anzugeben.

Allgemein ausgedrückt ist also das Produkt aus der Reaktionsgeschwindigkeit und dem inneren oder Reaktionswiderstand gleich der Triebkraft der Reaktion bzw. der Änderung der freien Energie ($\Delta\varepsilon$). In dieser Form ist das Gesetz schon von C. L. Berthollet und von W. Nernst formuliert worden. Es ist also der innere Widerstand gleich dem Quotienten aus der Triebkraft der Reaktion und ihrer Geschwindigkeit. Bezieht man es auf die Leistung, so folgt, daß diese gleich dem Produkt der beiden genannten Faktoren ist.

Unverzögertes Verfahren.

Überträgt man diese Behandlung auf die nicht verzögerten schnellen Reaktionen des Ladungsaustauschs, verzichtet man also auf Trennungswände und sorgt man für die Aufhebung von Konzentrationsunterschieden im Reaktionsraum, so gelangt man zu den bekannten Methoden der elektrometrischen Titration. An Stelle der Lösungs- und Abscheidungselektroden treten unangreifbare der Indikation. Man gelangt zu Neutralisations-, Fällungs- und Redoxreaktionen. Bei ihrer Durchführung wird die Reagenslösung zumeist in kleinen Anteilen zugegeben, d. h. hier tritt an Stelle des oben beschriebenen Kurzschlusses der Metalle ein solcher durch die einzelnen Anteile der Elektrolyte bzw. ihrer Ionen.

Da hier meßbare Werte für die Dauer nicht beobachtet werden, ist man geneigt, den Zeitfaktor mit Null einzusetzen. Dies ist aber nicht angängig, da die beobachtbare Veränderung mit einem Zeitverbrauch verbunden sein muß, wie man allgemein diesen aus jener entwickelt (Begriff der Zeit). Die Dauer ist also hier unmeßbar klein. Der Wert $t = 0$ bedeutet eher eine Reaktionsbereitschaft, die erst beim Kurzschluß in einen Reaktionsablauf übergeht. Dieser beginnt mit einem sehr geringen inneren Widerstand und einer sehr hohen Reaktionsgeschwindigkeit. Beide sind reziproke Größen in bezug auf die Triebkraft. Im weiteren Verlauf der Reaktion wird letztere immer kleiner und dementsprechend ersterer immer größer. Mit $t = \infty$ ist die Reaktion beendet, Widerstand und Geschwindigkeit haben ihren Maximal- bzw. Minimalwert erreicht.

Schaltet also hier für die Widerstandsmessung t als meßbare Größe aus, so läßt sich doch die Änderung des Widerstandes im Laufe einer Titration messend verfolgen. Bildet man zu diesem Zweck den Differenzquotienten,

d. h. verfolgt man die Änderung des Potentials mit der Änderung der erfaßten Menge, so beobachtet man stets und namentlich in der Nähe des Potentialsprunges steigende Werte, deren Maximum das Ende des Vorganges bezeichnet. Es wächst also der innere Widerstand zu immer größer werdenden Werten an, während die Reaktionsgeschwindigkeit zu kleineren absinkt.

Leistungswerte lassen sich hier nicht angeben, es sei denn, man begnügt sich mit der Feststellung, daß diese sehr groß sind. Aber die Arbeitswerte lassen sich ermitteln.

Dies sei am Beispiel einer Neutralisationstitration gezeigt. Titriert man 50 ml 0,1 n Salzsäure mit 0,1 n Natronlauge, so beträgt im Äquivalenzpunkt, also bei p_H 7 und einem elektrochemischen Äquivalent von $H^+ = 0{,}01$ mg/C die aufgewandte Menge an Coulomb, C = 500. Es entspricht das Konzentrationsgefälle von 6 p_H einem Spannungsanstieg von $6 \cdot 0{,}06$ V und damit die nutzbare Arbeit $A_n = 180$ V—C. Titriert man auf $p_T = 6$, so beträgt die genutzte Arbeit etwa 150 V—C und bei $p_T = 4 < 90$ V—C, da mit abnehmendem p_H die erfaßte Menge kleiner wird. Die genutzte Arbeit nähert sich der nutzbaren, je mehr sich p_H dem Wert 7 nähert.

Zur Ermittlung der genutzten Arbeit ist die nutzbare mit dem Genauigkeitsfaktor zu multiplizieren, der sich in erster Linie aus dem Titrierfehler ergibt. Bedient man sich hierzu der Berechnungsweise, wie sie I. M. Kolthoff beschreibt[4], so wird man erkennen, daß dieser mit wachsendem Konzentrationsgefälle immer kleiner wird. Nach der Formel: $T.F. = \frac{c_E}{c_A} \cdot \frac{V}{v} \cdot 100$, worin c_E die End- und c_A die Anfangskonzentration, V das End- und v das Anfangsvolumen bezeichnen, läßt sich der prozentuale Fehler berechnen. Für $p_T = 4$ beträgt er 0,2%, für $p_T = 6$ 0,002% und für $p_T = 7$ nur noch $2 \cdot 10^{-4}$%. Diesen Werten entsprechen die Faktoren $F = 0{,}998$, 0,99998 und endlich 0,999998, von denen die beiden letzteren praktisch = 1 gesetzt werden können. Daraus folgen die Werte der genutzten Arbeit zu < 89,82, etwa 150 und schließlich 180 V—C.

Führt man die Titration bis zu $p_H = 9$, überschreitet man also den Äquivalenzpunkt, so wird die Genauigkeit nicht etwa noch größer, sondern kleiner, da alsdann der T-F. wieder 0,02% beträgt. Man befindet sich dann ja im System der Basentitration durch Säure.

Daraus ersieht man, daß auch bei diesen Verfahren eine 100%ige Erfassung der Ionen nicht, praktisch aber nahezu erreicht wird, und man sieht ferner, welchen Einfluß die Triebkraft der Reaktion auf die Genauigkeit ausübt. Sie wird mit ihr größer.

Die Übertragung dieser Berechnungen auf die schwachen Säuren und Basen, auf die Fällungstitrationen und auf diejenigen von Redox-

Reaktionen, würde hier zu weit führen. Es sei nur auf folgendes verwiesen. Bei den schwachen Säuren ist die Säure/Basenkonstante zu berücksichtigen, bei den Fällungsreaktionen spielen die Löslichkeitsprodukte eine wesentliche Rolle für die Größe der Triebkraft und bei den Redox-Reaktionen sind es die Gleichgewichtskonstanten.

Da die Art der Indikation für die Bewertung nicht in Betracht kommt, so gelten diese Überlegungen auch für den Fall derEndpunktsbestimmung durch zugesetzten Farbstoff, durch Farbänderungen der Lösung selbst und durch Trübungen und Fällungen. Somit können auch die entsprechenden Verfahren in den Rahmen dieser Betrachtung einbezogen werden. Die ganze Gruppe der titrimetrischen Methoden besitzt also sehr hohe Leistungswerte, und dem entspricht auch die Bedeutung, welche ihnen die analytische Praxis heute beimißt.

Da ferner die *Pufferkapazität* rein formelmäßig den reziproken Wert des inneren Widerstandes besitzt, kann man aus jener die Werte dieses berechnen. Man muß also im Auge behalten, daß der innere Widerstand um so kleiner ist, je größer die Pufferkapazität und umgekehrt. Die *Pufferwirkung* besteht also nicht in einem unvermittelt auftretenden Widerstand, sondern darin, daß der innere Widerstand, anstatt ständig zu steigen, kleiner wird und damit den Stoß der von außen zugeführten Energie auffängt.

Die anderen gebräuchlichen Verfahrensgruppen.

Es ist ohne Zweifel von Interesse, auch die anderen Gruppen analytischer Methoden hier einzubeziehen. Soweit dies im Rahmen dieser Arbeit erträglich ist, mag dies geschehen[5]. Wir betrachten die Leistungswerte. Wie schon oben hervorgehoben wurde, ist die analytisch genutzte Leistung gleich dem Produkt aus Triebkraft und Reaktionsgeschwindigkeit. Es sind bei den gravimetrischen Methoden die Löslichkeitsprodukte sehr klein, z. B. bei den Metallsulfiden, und somit die Triebkräfte sehr groß. Man hat auch zumeist eine sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeit, aber die vielfältigen Operationen, die an die Fällung anzuschließen sind, um Meßwerte zu erhalten — Digerieren, Filtrieren, Auswaschen, Trocknen und Glühen —, vergrößern den Zeitverbrauch erheblich, so daß die eigentliche Reaktionsgeschwindigkeit für die Berechnung in eine viel geringere übergeht. So ist die Leistung dieser Methoden eine sehr kleine. Das gilt auch für den üblichen systematischen Gang der qualitativen Analyse. Dafür ist aber die geleistete Arbeit eine sehr große, so daß diese Methoden vor allen Dingen bei rein wissenschaftlichen Untersuchungen, wie Atomgewichtsbestimmungen und Schiedsverfahren, sowie bei der Bereitung der Standards für die physikalischen Methoden unentbehrlich sind.

Da aber, wo man auf die völlig filtrierbare und wägbare Abscheidung verzichten kann, wie bei den colorimetrischen Nachweis- und Bestimmungsreaktionen, ist die Leistung eine sehr hohe. Daher die lebhaften modernen Bemühungen der Entwicklung dieser Methodengruppe sowohl für qualitative wie quantitative Arbeiten. Sie benötigt aber die Ermittlung der Empfindlichkeitswerte und die Bereitung von Standards, was zu Lasten der Leistung für die einzelnen Proben geht. Hohe Leistungswerte werden also nur dann erreicht, wenn zahlreiche Einzelbestimmungen durchzuführen sind, so z. B. bei Serienuntersuchungen und Betriebsanalysen.

Das polarimetrische Verfahren verfügt wohl über etwa dieselben Triebkräfte wie die elektrogravimetrischen, aber da es die völlige Abscheidung der Metalle umgeht, vermeidet es die Widerstände, die sich bei der quantitativen Fällung herausbilden.

Die spektroskopischen Verfahren verfügen über eine wesentlich höhere Triebkraft (hohe Ionisierungsspannung) und eine außerordentlich hohe Reaktionsgeschwindigkeit. Die Steigerung der bisher erreichten Leistung ist eine rein physikalisch-technische Frage, in ihrer Genauigkeit stehen sie trotz hoher Triebkraft und Empfindlichkeit hinter den rein chemischen noch zurück.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß das Studium der elektroanalytischen Methoden, und zwar insbesondere dasjenige der „inneren Elektrolyse", zu der Aufstellung von Verfahrenswerten führt. Es ergeben sich die Begriffe der „analytisch genutzten Arbeit und Leistung" sowie der „analytisch nutzbaren Arbeit und Leistung". Von diesen 4 Kategorien geben die ersteren die in jedem Falle aufgewandte Energie, während die letzteren sich aus einer Fülle von Einzelbestimmungen als Mittelwerte errechnen lassen. Es sind die Normenwerte für das vorgeschriebene Verfahren. Man wird aus ihnen nicht nur ersehen, wie die Einzelwerte schwanken (relative Genauigkeit), sondern auch, wie durch Änderung der Arbeitsvorschrift eine Verbesserung oder Verschlechterung herbeigeführt wird. Dabei wird man sich mit Vorteil der Bestimmung des „inneren Widerstandes" nach dem „Leistungsgesetz" bedienen.

Literatur.

[1] Schleicher, A.: „Elektroanalytische Schnellmethoden". Stuttgart, F. Enke 1947. — [2] Schleicher, A.: diese Z. **131**, 325 (1950). — [3] Schleicher, A.: Z. Erzbergbau **2**, 210 (1949); vgl. diese Z. **130**, 425 (1949). — [4] „Volumetric analysis" I, Intersc. publishers, New York 1942; s. auch A. Schleicher · diese Z. **131**, 245 (1950). — [5] Schleicher, A.: Dechema-Monographien, Bd. 1617, 152 (1951).

Prof. Dr. A. Schleicher, Aachen, Templergraben 55.

Aus dem Analytischen Laboratorium der Badischen Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen am Rhein.

Oberflächenstrahler als Wärmequelle für analytische Arbeiten*.

Von

E. Abrahamczik.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 14. Februar 1951.)

Seit einiger Zeit liefert die Industrie elektrische Heizgeräte für das Laboratorium, welche entgegen der herkömmlichen Erhitzung durch Wärmeleitung ausschließlich durch ultrarote Wärmestrahlung die Erhitzung von Lösungen oder festen Stoffen bewirken. Im Gegensatz zu den üblichen Heizplatten oder Heiz„körben" wirken diese neuen Geräte von oben auf das zu erhitzende Material, daher die Bezeichnung „Oberflächenstrahler". Die günstigen Erfahrungen, welche mit diesen neuen Geräten gemacht wurden, bewogen uns, sie den Bedürfnissen der Analyse, insbesondere der Mikroanalyse, anzupassen.

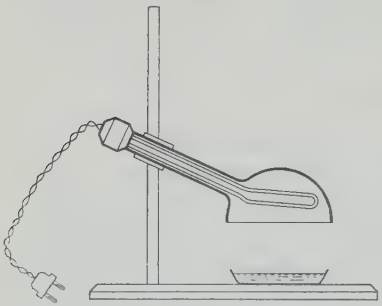


Abb. 1. Oberflächenstrahler.

Die im Handel erhältlichen Oberflächenstrahler haben einen Durchmesser von etwa 20 cm und eine Stromaufnahme von 1 KW. Das sind für präparative Zwecke richtige Größen, für die Analyse sind solche Geräte zu groß. Die Hanauer Quarzschmelze baute uns auf unsere Veranlassung vor nunmehr einem Jahr Oberflächenstrahler von 6 cm Durchmesser und einer Leistungsaufnahme von 200 W.

Die Geräte sind aus Quarzgut hergestellt. Sie bestehen aus einer halbkugelförmigen Schale von 6 cm Durchmesser mit einem schräg angesetzten Rohr von etwa 15 mm Durchmesser und etwa 12 cm Länge. Hiermit wird das Gerät in eine Stativklammer eingespannt. Das Rohr enthält die Stromzuführungsdrähte. Die Heizwendel befindet sich im Innern der Halbkugel in einem dünneren Quarzröhrchen. Der Strahler wird mit Stecker direkt an das Netz angeschlossen. Ein Vorschaltwiderstand oder Regeltransformator erübrigen sich; die Regulierung der

* Herrn Prof. Dr. W. Geilmann zum 60. Geburtstag gewidmet.

Wärmezufuhr erfolgt lediglich durch Änderung des Abstandes des Strahlers von der zu erhitzenden Oberfläche.

Etwa 2 min nach dem Einschalten des Strahlers hat dieser bereits seine Betriebstemperatur und damit seine volle Leistungsfähigkeit erreicht. Man braucht also nicht, wie dies bei Heizplatten nötig ist, lange vor Ingebrauchnahme das Gerät einzuschalten, oder gar den ganzen Tag im Betrieb zu halten. Die Stromersparnis ist daher bedeutend.

Zum Verdampfen von Flüssigkeiten eignen sich Bechergläser oder Schalen in gleicher Weise. Gegenüber dem Eindampfen auf offener Flamme oder auf der Heizplatte ergibt sich als wichtigster Vorteil, daß das Verdampfen ohne Blasenbildung vor sich geht. Es ist keinerlei Verspritzen von Lösung zu befürchten. Man beobachtet kein Hochkriechen von Salzen an den Gefäßwänden, da diese heißer als die Flüssigkeit sind. Auch die Bildung von Salzkrusten an der Oberfläche der Lösungen, welche das weitere Eindampfen oft ganz verhindern, tritt in den meisten Fällen nicht auf. Das Gefäß wird nicht mit einem Uhrglas bedeckt; das Hereinfallen von Staub verhindert der Oberflächenstrahler. Das Einengen von Lösungen erfolgt kaum langsamer als bei anderen Methoden. Es werden zum Beispiel 20 ml einer $10^0/_0$igen Ammonchloridlösung in einer Platinschale von 6 cm Durchmesser in 20—30 min zur Trockne gedampft. In einer Porzellanschale gleichen Durchmessers dauert das Abdampfen etwas länger, vermutlich weil die Wärmeleitung im Gefäßmaterial geringer ist.

Der Oberflächenstrahler eignet sich auch zum Verdampfen nichtwäßriger Lösungen, insbesondere von Chloroform- oder Tetrachlorkohlenstofflösungen. Für das Eindampfen alkoholischer Lösungen ist er weniger geeignet, da sich die Alkoholdämpfe sehr leicht an dem heißen Strahler entzünden.

Das Abrauchen von Ammonsalzen geht einwandfrei vonstatten. Ein Herausschleudern von Salzpartikeln kommt nicht vor. — 5 g Ammonchlorid können in einer 6 cm-Platinschale in 20 min restlos abgeraucht werden, Alkalien gehen hierbei nicht verloren.

Papierfilter lassen sich bei geringem Abstand zwischen Strahler und Tiegel verkohlen. Ein vollständiges Verbrennen der Filterkohle erfolgt aber nicht. Hierzu reicht die im Tiegel erzielte Temperatur[1] nicht aus.

Mit dem Oberflächenstrahler läßt sich eine bestimmte Temperatur des zu erhitzenden Gegenstandes nur schwer einstellen. Der Strahler ersetzt daher weder einen Trockenschrank noch einen Glühofen.

Sehr vorteilhaft erweist sich in manchen Fällen die Kombination von Heizplatte (oder Bunsenbrenner) und Strahler als Unter- und Oberhitze,

[1] Bei 7 cm Abstand des Strahlers vom Tiegelboden mißt man mit Thermodement 150°, bei 5 cm Abstand 250°, bei 3 cm Abstand 400°.

wenn der Erhitzungs- oder Verdampfungsvorgang besonders rasch erfolgen soll.

Zusammenfassung.

Es wird ein für analytische, auch mikroanalytische Zwecke konstruierter Oberflächenstrahler aus Quarzgut beschrieben, welcher sich besonders gut zum Eindampfen von Flüssigkeiten und zum Abrauchen von Ammoniumsalzen eignet. Er ist im Handel erhältlich.

Dr. E. Abrahamczik, Ludwigshafen/Rhein, BASF-Analyt. Laboratorium.

Aus der anorganischen Abteilung des Chemischen Institutes der Universität zu Greifswald.

Über die quantitative elektrochemische Bestimmung gelöster Fremdsubstanzen in geschmolzenen „Quasisalzen", am Beispiel des geschmolzenen Quecksilber-(II)-bromids*.

Von

Gerhart Jander und Klaus Brodersen.

Mit 12 Textabbildungen.

(Eingegangen am 26. Februar 1951.)

1. Zusammenhang und Fragestellung.

Die analytische Chemie ist häufig vor die Aufgabe gestellt, größere oder kleinere Mengen von Verunreinigungen oder auch von absichtlich zugesetzten Stoffen in einer Substanz quantitativ zu bestimmen. Es gibt selbstverständlich zahlreiche Möglichkeiten, die man zur Untersuchung verwenden kann. Es sei hier jedoch eine weitere, recht interessante Möglichkeit aufgezeigt, die sich aus Untersuchungen an geschmolzenem $HgBr_2$ ergeben hat. Dazu muß allerdings vorausgeschickt werden, daß sich eine elektrochemische quantitative Bestimmung von Fremdsubstanzen — in geschmolzenen Salzen gelöst — nur dann in der Art und Weise, die hier gezeigt wird, ausführen läßt, wenn das in größerem Überschuß vorhandene Salz im geschmolzenen Zustand weitestgehend aus Molekülen besteht und im chemischen Gleichgewicht nur verhältnismäßig wenig Ionen vorhanden sind. Derartige Salze werden im Unterschied zu den zahlreichen echten Salzen, die im geschmolzenen Zustand fast ausschließlich aus Ionen bestehen, als sogenannte „Quasisalze" bezeichnet[1]. Es ist schon aus Untersuchungen in wäßrigen Lösungen und auch in Lösungen

---

* Herrn Prof. Dr. W. Geilmann zum 60. Geburtstag gewidmet.

von nichtwäßrigen, wasserähnlichen Solventien[2] bekannt, daß die Grundlage der konduktometrischen und potentiometrischen Titrationen, die in diesen Solventien ausführbar sind, vielfach die geringfügige Eigendissoziation des Solvens ist. Ist nämlich die Ionenkonzentration des Solvens selbst sehr groß, dann erhöht ein Zusatz von dissoziierenden Fremdsubstanzen die Leitfähigkeit der Lösung kaum, und es wird bei potentiometrischen Titrationen nur ein Potentialsprung oder Wendepunkt in der Potentialkurve zu erkennen sein, wenn sie keine lösungsmitteleigenen Ionen besitzt und für sie eine Indicatorelektrode vorhanden ist. Je kleiner aber die Eigendissoziation des Solvens ist, um so exakter werden die elektrochemischen Bestimmungsmethoden ausgeführt werden können.

Es ist nun einmal am Beispiel des geschmolzenen Quecksilber(II)-bromids versucht worden, geringere Mengen gelöster Fremdsubstanzen auf konduktometrischem oder potentiometrischem Wege zu bestimmen. Das geschmolzene $HgBr_2$ (Schmelzpunkt 238° C) besitzt bei 242° C eine spezifische Eigenleitfähigkeit von $1{,}45 \cdot 10^{-4}$ reziproken Ohm. Wie bereits mitgeteilt[3], wird diese durch eine geringfügige Dissoziation des flüssigen Quecksilberbromids in die Ionen $(HgBr)^+$ und $(HgBr_3)^-$ hervorgerufen:

$$2\,HgBr_2 \rightleftharpoons (HgBr)^+ + (HgBr_3)^-.$$

Das $HgBr_2$ ist also ein sog. „Quasisalz". Sind in dem flüssigen $HgBr_2$ Fremdsubstanzen aufgelöst, die Brom-Ionen abspalten können, dann erhöht sich die Leitfähigkeit und die Brom-Ionen werden solvatisiert; es entstehen $(HgBr_3)^-$-Ionen in der Schmelze und selbstverständlich eine äquivalente Zahl von Kationen. Dieses ist der Fall z. B. bei Lösungen der Alkalibromide, NH_4Br, $[(CH_3)_4N]Br$, $TlBr$[3] und der Quecksilber(II)-chalkogenide[4], sowie derjenigen Quecksilber(II)-Stickstoffverbindungen, die vom Ammoniakstickstoff abgeleitet gedacht werden können[5]. Auf der anderen Seite existieren aber auch Verbindungen, die bei Auflösung in geschmolzenem $HgBr_2$ in $(HgBr)^+$-Ionen und eine äquivalente Zahl von Anionen dissoziieren. Solche sind z. B. $(HgBr)ClO_4$, $Hg(NO_3)_2$ und $HgSO_4$[3]. Da die ersteren die Anionen des Lösungsmittels $HgBr_2$ vermehren, werden sie in Anlehnung an die bei Untersuchungen in nichtwäßrigen, aber wasserähnlichen Lösungsmitteln gewonnene Systematik als „Basenanaloge" bezeichnet; die letzteren wegen der Erhöhung der Konzentration der Kationen des Solvens aus denselben Gesichtspunkten heraus als „Säurenanaloge". Es hat sich überraschenderweise herausgestellt, daß praktisch alle anderen Stoffe, die also nicht die $(HgBr_3)^-$-Ionenkonzentration oder die $(HgBr)^+$-Ionenkonzentration des geschmolzenen $HgBr_2$ bei Auflösung darin erhöhen, im flüssigen $HgBr_2$ entweder unlöslich oder sonst nur recht schwache Elektrolyte sind. Sie sind also schlecht elektrochemisch zu bestimmen. Zwischen den gelösten „Basenanalogen" und den gelösten „Säurenanalogen" verlaufen nun Reaktionen,

bei denen sich immer das Lösungsmittel $HgBr_2$ und irgendein Salz bildet; sie werden deshalb als „Neutralisationenanaloge" bezeichnet. Derartige Reaktionen, die durch die geringfügige Dissoziation des flüssigen $HgBr_2$ bedingt sind, lassen sich konduktometrisch und potentiometrisch verfolgen und zur analytischen Bestimmung von Fremdsubstanzen im $HgBr_2$ ausnutzen, was nun im einzelnen näher beschrieben sei.

2. Konduktometrische Titrationen.

a. Versuchsanordnung und Durchführung der Titrationen.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden nach den modernen und hochempfindlichen, visuell beobachtenden Verfahren durchgeführt[6]. Zu ihrer Ausführung war eine entsprechende Wahl des Leitfähigkeitsgefäßes notwendig, weil ja das $HgBr_2$ sehr leicht sublimiert[1]. Jedes wegsublimierte $HgBr_2$ aber mußte die Konzentration des gelösten Stoffes in der Schmelze erhöhen und so die Leitfähigkeitswerte fälschen. Um reproduzierbare Werte zu erhalten, wurde vor jedem Zugeben einer abgewogenen Menge der zu lösenden Substanz das etwa hoch sublimierte $HgBr_2$ wieder durch Erhitzen mit der Spiritusflamme in die Schmelze zurückgebracht und nach dem Zugeben bei jeder Messung die gleiche Zeit bis zur Ablesung der Leitfähigkeitswerte gewartet. Die Temperatur wurde durch ein elektrisch geheiztes Paraffinbad auf 242° C konstant gehalten. Die Temperatur von 242° C war deshalb gewählt worden, weil bei ihr der Dampfdruck des $HgBr_2$ noch nicht zu hohe Werte und die Viskosität[5] nicht mehr zu hohe Werte annehmen. Das Leitfähigkeitsgefäß bestand aus Jenaer- oder Duranglas, hatte einen Durchmesser von 2,3 cm und war etwa 20 cm hoch. Abb. 1 zeigt eine Skizze, die die weiteren Einzelheiten erkennen läßt. Die Elektroden bestanden aus einer Platin-Iridium-Legierung mit 15% Iridium. Der Elektrodenabstand betrug 1,3 cm und die Elektrodenoberfläche je Elektrode 1 cm^2. Sie mußten vor jeder Messung neu platiniert werden, weil sonst bei zu hohen Leitfähigkeiten Polarisation eintrat.

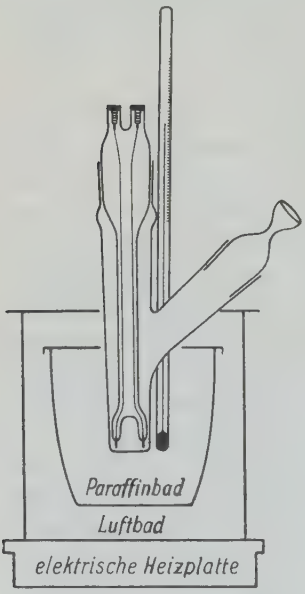


Abb. 1. Leitfähigkeitsgefäß.

Die Widerstandskapazität des Gefäßes wurde vor jeder Messung und danach bei 18° C mit einer 0,01 normalen Lösung ermittelt. Es ergaben sich Werte von 0,8 bis 1,1, je nach der Platinierung. Dieser so gefundene Mittelwert der Widerstandskapazität wurde dann zur Berechnung der bei 242° C gemessenen Leitfähigkeitswerte in den Quecksilber(II)bromidschmelzen verwendet. Es können sich also bei sehr genauen Messungen die in den folgenden Abbildungen angegebenen absoluten Leitfähigkeitswerte noch etwas ändern. Zu jeder Messung wurden 20,5 g $HgBr_2 \sim 4$ ml oder 26,0 g $HgBr_2 \sim 5$ ml eingewogen. Nach dem Aufschmelzen wurden die vorgewärmten Elektroden von oben in die Schmelze gebracht. Die Elektroden waren immer gut von der Schmelze bedeckt und hatten

durch die Befestigung in einem Schliff immer genau den gleichen Abstand. Die spezifische Leitfähigkeit des mehrfach durch Sublimation gereinigten $HgBr_2$ ergab einen Mittelwert von $1{,}45 \cdot 10^{-4}$ reziproken Ohm bei 242° C.

Zur Ausführung einer quantitativen konduktometrischen Bestimmung gelöster Fremdsubstanzen im $HgBr_2$, das gewollt oder auch ungewollt mit einer bestimmten Menge eines „basenanalogen" Metallbromides oder eines „säurenanalogen" Quecksilber(II)salzes gemischt worden war, wurde es in abgewogener Menge (20,5 g bzw. 26,0 g) in das Leitfähigkeitsgefäß (Abb. 1) gebracht. Nach dem vorsichtigen Aufschmelzen des mit einer bestimmten Menge an Fremdsubstanzen gemischten Quecksilber(II)-bromides entstand eine klare Schmelze (4 bzw. 5 ml); der zugesetzte Stoff war also gelöst in dem flüssigen $HgBr_2$. Nun wurden von oben die vorgewärmten Tauchelektroden in die Schmelze gebracht und das ganze Gefäß in den Paraffinbadthermostaten von 242° C eingestellt. In ähnlicher Weise wie bei einer normalen konduktometrischen Titration in Wasser oder auch in anderen Solventien sind dann zu den vorgelegten, in flüssigem $HgBr_2$ gelösten „säurenanalogen" Quecksilber(II)salzen bzw. „basenanalogen" Metallbromiden durch den seitlich an dem Leitfähigkeitsgefäß befindlichen Schliff portionsweise abgewogene Mengen des in fester Form vorliegenden „basenanalogen" Metallbromids bzw. „säurenanalogen" Quecksilber(II)salzes in die Schmelze gebracht worden. Die zugesetzten Stoffe reagierten nun mit der vorgelegten Substanz in einer „neutralisationenanalogen" Reaktion, es bildete sich in jedem Falle das Solvens $HgBr_2$, das nur eine sehr geringe Eigendissoziation besitzt, und ein Salz, das im flüssigen $HgBr_2$ entweder löslich oder unlöslich war. Genauere Messungen des Ionenproduktes des flüssigen $HgBr_2$ durch Potentialmessungen mit Goldelektroden[5] haben ergeben, daß das Ionenprodukt den Wert $2 \cdot 10^{-8}$ besitzt. Es hat also schon das reine geschmolzene $HgBr_2$ eine Bromionenkonzentration, die einer etwa 10^{-4}-normalen Lösung eines „basenanalogen" Metallbromids entspricht. Um konduktometrische Titrationskurven zu erhalten, bei denen durch die nicht geringe Eigenbromionenkonzentration des geschmolzenen Quecksilber(II)-bromides nicht zu große Übergangsgebiete, sondern noch gut ablesbare Knickpunkte in der graphischen Darstellung der konduktometrischen Titrationskurve gefunden werden, ist es notwendig, daß die Mengen der Fremdsubstanzen in dem geschmolzenen $HgBr_2$ eine 1- bis 0,1- oder höchstens 0,01-normale Lösung ergeben.

Die Genauigkeit der hier verwendeten Methoden liegt bei etwa 2—3%. Die Abweichungen haben ihre Ursachen in der leichten Sublimierbarkeit des geschmolzenen $HgBr_2$, darin, daß nicht sehr genau bestimmbare Substanzmengen am Spatel hängen bleiben können, die als Reagens durch den seitlichen Schliff am Leitfähigkeitsgefäß in die Schmelze gebracht werden, und weiterhin in der nicht zu vernachlässigenden Bromionenkonzentration des geschmolzenen Quecksilber(II)-bromides.

b. Die quantitative konduktometrische Bestimmung einiger Quecksilber(II)-salze als Fremdsubstanzen in $HgBr_2$ durch neutralisationenanaloge Reaktionen mit basenanalogen Bromiden.

Als erstes Beispiel sei die quantitative konduktometrische Bestimmung von geringen Mengen an $Hg(ClO_4)_2$ im $HgBr_2$ besprochen. 20,5 g $HgBr_2$ enthielten 468 mg $Hg(ClO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$. Dieses Salzgemisch wurde vorsichtig mit einer Spiritusflamme im Leitfähigkeitsgefäß aufgeschmolzen, um Überhitzungen, die zu einer Zersetzung des Perchlorates hätten führen können, zu vermeiden. Dabei entweichen die 6 Moleküle

Wasser und $Hg(ClO_4)_2$ geht unzersetzt als säurenanaloger Elektrolyt unter Solvatation in Lösung[4]:

$$Hg(ClO_4)_2 \cdot 6\,H_2O + HgBr_2 \rightarrow 6\,H_2O\,\uparrow + 2\,(HgBr)ClO_4.$$

$Hg(ClO_4)_2$ und auch eine äquivalente Menge von $(HgBr)ClO_4$, das als weißes Salz aus wäßrigen Lösungen darstellbar und bekannt ist[7], verhalten sich im geschmolzenen $HgBr_2$ völlig gleich. Jetzt wurde das Leitfähigkeitsgefäß in den Thermostaten von 242° C gebracht und die Leitfähigkeit der Lösung festgestellt. Sie betrug, wie aus der Abb. 2 zu

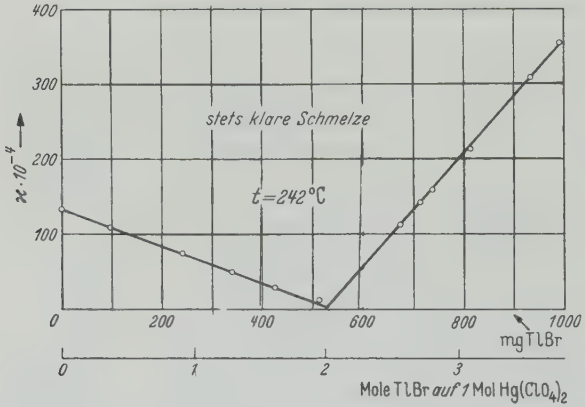


Abb. 2. Titration von $Hg(ClO_4)_2$ mit TlBr. Vorgelegt: 468 mg $Hg(ClO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ in 20,5 g $HgBr_2$.

erkennen ist, $1{,}33 \cdot 10^{-2}$ reziproke Ohm. $(HgBr)ClO_4$ ist der stärkste säurenanaloge Elektrolyt in flüssigem $HgBr_2$. Nun wurden portionsweise abgewogene Mengen von festem TlBr in die Schmelze gebracht. Nach jeder Zugabe wurde die spezifische Leitfähigkeit der Schmelze festgestellt. In Abb. 2 ist der Verlauf der konduktometrischen Titrationskurve graphisch dargestellt.

Man erkennt aus Abb. 2, daß bei Zugabe von TlBr zu geschmolzenem $HgBr_2$, das eine geringe Menge $(HgBr)ClO_4$ enthält, die spezifische Leitfähigkeit der Schmelze absinkt, bis 2 Mole TlBr auf ein Mol verlegtes $Hg(ClO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ in der Schmelze vorhanden sind. Es tritt hierbei eine „neutralisationenanaloge" Umsetzung zwischen dem $(HgBr)ClO_4$ und dem zugesetzten TlBr ein:

$$(HgBr)ClO_4 + TlBr \rightarrow HgBr_2 + TlClO_4.$$

Die Leitfähigkeit der Schmelze sinkt wegen der Bildung des geringfügig dissoziierten Solvens $HgBr_2$ und des offenbar praktisch ebenfalls kaum dissoziierenden löslichen Salzes $TlClO_4$ beträchtlich. Nach dem Überschreiten des Äquivalenzpunktes steigt die Leitfähigkeit der Schmelze ziemlich steil wieder an, weil das im Überschuß zugesetzte TlBr zu den starken basenanalogen Elektrolyten im geschmolzenen $HgBr_2$ gehört.

Der Knickpunkt im Verlauf dieser konduktometrischen Titrationskurve ist sehr gut und praktisch ohne Übergangsgebiet am Äquivalenzpunkt zu bestimmen, aus der Lage seines Lotes auf die Abszisse kann in bekannter Weise, aus der Menge an zugesetztem TlBr die Menge des im $HgBr_2$ enthaltenen Quecksilber(II)-perchlorates bestimmt werden.

In derselben Weise wie es eben am Beispiel einer Bestimmung von geringen Mengen $Hg(ClO_4)_2$ im $HgBr_2$ beschrieben worden ist, lassen sich auch gewisse Anteile von $Hg(NO_3)_2$ in $HgBr_2$ quantitativ erfassen. Eine

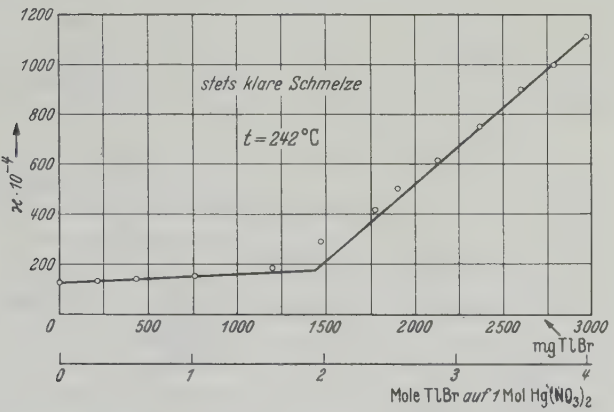


Abb. 3. Titration von $Hg(NO_3)_2$ mit TlBr. Vorgelegt: 955 mg $Hg(NO_3)_2 \cdot 2\,H_2O$ in 20,5 g $HgBr_2$.

Menge von 955 mg $Hg(NO_3)_2 \cdot 2\,H_2O$ läßt sich durch eine konduktometrische Titration der Umsetzung mit TlBr in 20,5 g $HgBr_2$ bestimmen. Beim Aufschmelzen der Mischung aus 955 mg $Hg(NO_3)_2 \cdot 2\,H_2O$ und 20,5 g $HgBr_2$ geht $Hg(NO_3)_2$ wiederum als säurenanaloger Elektrolyt in Lösung und die 2 Moleküle Krystallwasser entweichen:

$$Hg(NO_3)_2 \cdot 2\,H_2O + HgBr_2 \rightarrow 2\,H_2O + 2\,(HgBr)NO_3.$$

Hierbei ist auch bei vorsichtigstem Aufschmelzen der Mischung eine geringe Zersetzung (etwa 5%) des Quecksilber(II)-nitrats in NO_2 und HgO kaum zu vermeiden. NO_2 entweicht gasförmig und HgO löst sich in der Schmelze. Wie sich aus eingehenden Untersuchungen ergeben hat, fungiert HgO in der $HgBr_2$-Schmelze als ein potentieller Elektrolyt sehr *schwach*[4] basenanaloger Natur. Bei der nunmehr erfolgenden neutralisationenanalogen Umsetzung zwischen dem gelösten $(HgBr)NO_3$ und dem zugesetzten TlBr wird HgO also die Umsetzung nicht stören, weil TlBr ein sehr *starker* basenanaloger Elektrolyt ist und infolgedessen das Quecksilber(II)-oxyd verdrängt. Aus obenstehender Abb. 3 erkennt man die graphische Darstellung des Kurvenverlaufes der quantitativen konduktometrischen Bestimmung von geringen Mengen $Hg(NO_3)_2 \cdot 2\,H_2O$ im $HgBr_2$ durch Titration mit TlBr. Das anfangs nicht sehr hohe

Leitvermögen der $HgBr_2$-Schmelze, in der $(HgBr)NO_3$ gelöst ist, bleibt bei Zugabe von TlBr praktisch konstant. Es läuft hierbei folgende neutralisationenanaloge Umsetzung in der Schmelze ab:

$$(HgBr)NO_3 + TlBr \rightarrow HgBr_2 + TlNO_3.$$

Offenbar ist also das gebildete, lösliche Salz $TlNO_3$ ebenso ein schwacher bis mittelstarker Elektrolyt im geschmolzenen $HgBr_2$ wie $(HgBr)NO_3$. Nach dem Überschreiten des Äquivalenzpunktes erhöht das überschüssige TlBr die Leitfähigkeit der Schmelze wiederum beträchtlich. Der Knickpunkt im Kurvenverlauf dieser konduktometrischen Titrationskurve ist wegen des vorhandenen Übergangsgebietes und des stumpfen Winkels am Knickpunkt weniger exakt zu bestimmen. Man erkennt deutlich, daß eine geringe Zersetzung von $Hg(NO_3)_2$ in NO_2 (das auch beim Aufschmelzen beobachtet wurde) und in HgO eingetreten ist, denn der Äquivalenzpunkt wird etwas zu früh (etwa 5%) erreicht. Dennoch läßt sich mit einiger Genauigkeit die Menge $Hg(NO_3)_2$ im $HgBr_2$ aus dieser Titration feststellen.

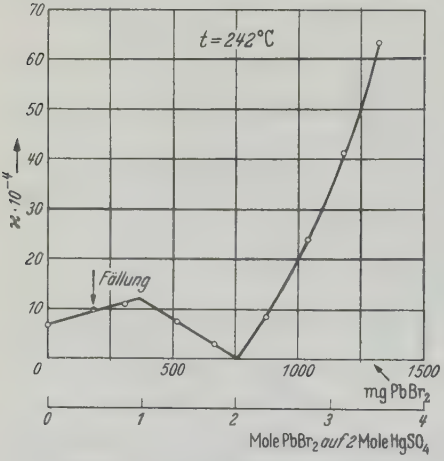


Abb. 4. Titration von $HgSO_4$ mit $PbBr_2$. Vorgelegt: 605,8 mg $HgSO_4$ in 20,5 g $HgBr_2$.

Die Abb. 4 zeigt die graphische Darstellung des Kurvenverlaufes der konduktometrischen Titration von geringen Mengen $HgSO_4$ in geschmolzenem $HgBr_2$ mit dem Basenanalogen $PbBr_2$. Die Ausführung dieser Titration geschah wiederum in derselben Art und Weise wie bei den oben beschriebenen Titrationen. Bei der portionsweisen Zugabe von Bleibromid zu der Schmelze, die das schwache Säurenanaloge $HgSO_4$ gelöst enthält, steigt die Leitfähigkeit wenig an, bis ein Mol Bleibromid auf 2 Mole $HgSO_4$ in der Schmelze vorhanden ist. Es entsteht dabei eine Fällung, die einem „sauren" Salz $Pb[(HgBr)SO_4]_2$ entspricht:

$$2\,HgSO_4 + 1\,PbBr_2 \rightarrow Pb[(HgBr)SO_4]_2.$$

Bei weiterer Zugabe von $PbBr_2$ zu der Schmelze sinkt das Leitvermögen bis zum Erreichen des Molverhältnisses von $HgSO_4$ zu $PbBr_2$ wie 1 : 1. Das dabei entstehende Salz $PbSO_4$ ist in der $HgBr_2$-Schmelze vollkommen unlöslich; in der Schmelze läuft jetzt folgende Reaktion ab:

$$Pb[(HgBr)SO_4]_2 + PbBr_2 \rightarrow 2\,HgBr_2 + PbSO_4.$$

Das nunmehr im Überschuß zugesetzte Bleibromid erhöht das Leitvermögen der Schmelze und zeigt, offenbar wegen Assoziationsvorgängen,

einen etwas gebogenen Verlauf. Der zur Bestimmung der Menge $HgSO_4$ im $HgBr_2$ am günstigsten zu verwendende Knickpunkt ist derjenige, der die Bildung von $PbSO_4$ in der Schmelze anzeigt. Die Menge $HgSO_4$ kann mit Hilfe dieser Titration auf etwa 1% genau bestimmt werden.

c. Die konduktometrische Bestimmung einiger Bromide als Fremdsubstanzen in Quecksilber(II)-bromid durch neutralisationenanaloge Umsetzungen mit säurenanalogen Quecksilber(II)-salzen.

Die beiden folgenden Abb. 5 und 6 zeigen nunmehr, wie man kleinere Anteile eines Metallbromides im $HgBr_2$ quantitativ auf konduktometrischem Wege bestimmen kann. Abb. 5 zeigt die konduktometrische

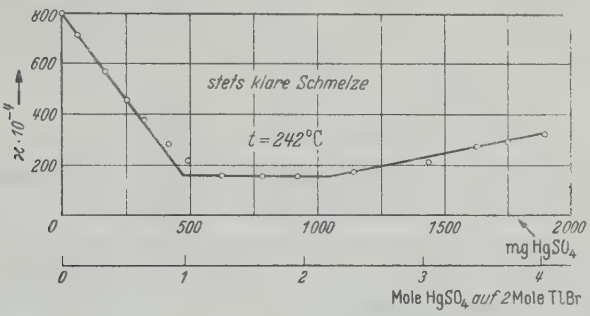


Abb. 5. Titration von TlBr mit $HgSO_4$. Vorgelegt: 1204 mg TlBr in 20,5 g $HgBr_2$.

Verfolgung der „neutralisationenanalogen" Reaktion zwischen TlBr als Fremdsubstanz im $HgBr_2$ mit portionsweise hinzugefügtem $HgSO_4$. Diese Bestimmungen wurden ebenso ausgeführt wie die anderen weiter oben beschriebenen. In den beiden Titrationskurven Abb. 5 und 6 tritt nicht nur ein Knickpunkt bei einem Molverhältnis auf, das der Bildung des Salzes Tl_2SO_4 im flüssigen $HgBr_2$ entspricht. Vielmehr zeigt noch ein zweiter, allerdings sehr stumpfer Winkel, der bei einem Molverhältnis von 1 Mol $HgSO_4$ auf 1 Mol TlBr zu erkennen ist, die Bildung eines „sauren" Salzes $Tl(HgBr)SO_4$ in der Schmelze an. Zur Bestimmung der geringen Menge an TlBr im $HgBr_2$ wird am besten der erste Knickpunkt, der der Bildung des neutralen Salzes Tl_2SO_4 entspricht, ausgenutzt, da hier der Winkel wesentlich spitzer ist. Sehr interessant ist nun eine

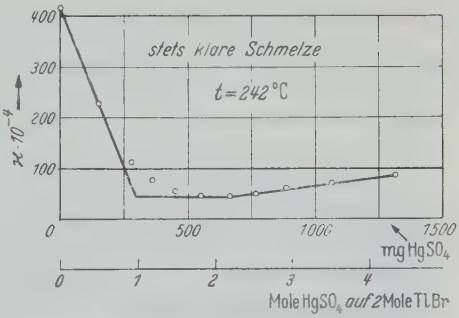


Abb. 6. Titration von TlBr mit $HgSO_4$. Vorgelegt: 575,9 mg TlBr in 20,5 g $HgBr_2$.

vergleichende Betrachtung der beiden Abb. 5 und 6, die dieselbe Titration von TlBr mit $HgSO_4$ — unter völlig den gleichen Bedingungen durchgeführt — darstellen. Der einzige Unterschied besteht in der Menge an vorgelegtem TlBr. Abb. 5 zeigt die Bestimmung in konzentrierterer Lösung, Abb. 6 die in verdünnterer Lösung. Es ist deutlich zu erkennen, daß in verdünnterer Lösung das Übergangsgebiet am Äquivalenzpunkt wesentlich ausgedehnter ist als in konzentrierterer Lösung, der Einfluß der relativ hohen Bromionenkonzentration des geschmolzenen reinen Quecksilber(II)-bromides gibt sich hierin zu erkennen. Es muß an dieser Stelle erwähnt werden, daß der Knickpunkt im Kurvenverlauf der verdünnteren Lösung (Abb. 6) kaum exakt bestimmt werden kann, aber durch präparative Darstellung des Salzes Tl_2SO_4 aus dem Säurenanalogen $HgSO_4$ und dem Basenanalogen TlBr in geschmolzenem $HgBr_2$ gesichert ist[3]. Bei der Zugabe von $HgSO_4$ zu der Lösung von TlBr in geschmolzenem $HgBr_2$ laufen also nacheinander folgende Reaktionen ab:

$$2\,TlBr + HgSO_4 \rightarrow HgBr_2 + Tl_2SO_4$$
$$Tl_2SO_4 + HgSO_4 + HgBr_2 \rightarrow 2\,Tl(HgBr)SO_4.$$

d. Die konduktometrische Bestimmung der Quecksilber(II)-chalkogenide in Quecksilber(II)-bromid.

Eine weitere, recht interessante Bestimmungsmöglichkeit ist die von HgO in $HgBr_2$. Im geschmolzenen $HgBr_2$ gelöstes HgO reagiert nämlich als schwach basenanaloger Elektrolyt:

$$HgO + 2\,HgBr_2 \rightleftharpoons [HgO(HgBr)]\,(HgBr_3).$$

Mit zugesetztem säurenanalogem $HgSO_4$ setzt es sich zu einem unlöslichen Salz $2\,HgO \cdot 1\,HgSO_4$ um[4]. Das zeigt die konduktometrische Titration von vorgelegtem $HgSO_4$ mit hinzugefügtem HgO in geschmolzenem $HgBr_2$.

Wie man aus Abb. 7 erkennt, ist in einem Gemisch von 721 mg $HgSO_4$ und 20,5 g $HgBr_2$ das $HgSO_4$ durch Titration mit HgO mit etwa einer Genauigkeit von 1% bestimmbar. Die Durchführung dieser Titration geschah in der oben beschriebenen Weise; zu der $HgBr_2$-Schmelze, die $HgSO_4$ gelöst enthielt, wurden portionsweise abgewogene Mengen von HgO hinzugesetzt. Es ist also z. B. gut möglich, kleinere Mengen von HgO im $HgBr_2$ durch eine konduktometrische Titration mit $HgSO_4$ quantitativ zu bestimmen. Der sich dabei bildende, rot gefärbte Niederschlag $2\,HgO \cdot 1\,HgSO_4$ ist in der $HgBr_2$-Schmelze vollkommen unlöslich. Diese Reaktion kann auch zur qualitativen Feststellung von HgO-Verunreinigungen im $HgBr_2$ dienen.

Die anderen Quecksilber(II)-chalkogenide fungieren in den Quecksilber(II)-bromidschmelzen alle als potentielle Elektrolyte basenanaloger Natur[5]. Die Stärke als Elektrolyt wächst mit steigendem Molekulargewicht der Quecksilber(II)-chalkogenide. Während das HgO zu den

schwächsten Elektrolyten im geschmolzenen $HgBr_2$ gehört, besitzt das HgTe etwa dieselbe Elektrolytstärke wie ein mittelstarker säurenanaloger Elektrolyt, z. B. $(HgBr)ClO_4$. Während sich bei der Umsetzung von HgO mit $HgSO_4$ ein unlösliches Salz $2\,HgO \cdot 1\,HgSO_4$ bildete, tritt bei der neutralisationenanalogen Umsetzung zwischen dem basenanalogen HgSe und säurenanalogen $HgBrClO_4$ ein lösliches Salz, $2\,HgSe \cdot 1\,Hg(ClO_4)_2$, auf. Es ist also möglich, geringe Mengen von $(HgBr)ClO_4$ im $HgBr_2$ nicht nur durch eine Titration mit basenanalogen Metallbromiden (Abb. 2), sondern auch mit den basenanalogen Quecksilber(II)-chalkogeniden quantitativ zu bestimmen. HgSe ist ein mittelstarker Elektrolyt im geschmolzenen $HgBr_2$ ebenso wie $(HgBr)ClO_4$, infolgedessen ist der Knickpunkt im Kurvenverlauf der konduktometrischen Titrationskurve der neutralisationenanalogen Umsetzung zwischen vorgelegtem $HgBrClO_4$ und zugesetztem HgSe ohne wesentliches Übergangsgebiet festzustellen.

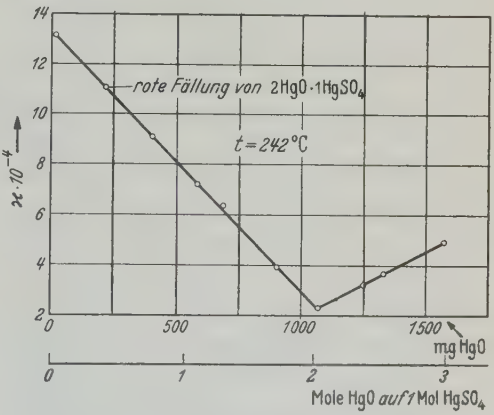


Abb. 7. Titration von $HgSO_4$ mit HgO. Vorgelegt: 721 mg $HgSO_4$ in 20,5 g $HgBr_2$.

Der Knickpunkt liegt nicht genau am Äquivalenzpunkt, weil durch unvorsichtiges Aufschmelzen der Mischung aus $HgBrClO_4$ und $HgBr_2$ eine geringe Zersetzung (5%) von $HgBrClO_4$ eingetreten war. Vom Äquivalenzpunkt aus sind durch Kreuze markierte Meßpunkte in Abb. 8 eingetragen, die die Leitfähigkeit von HgSe im reinen geschmolzenen $HgBr_2$ wiedergeben; diese liegen vollkommen auf der Kurve des überschüssigen Quecksilberselenides und stützen somit wie auch die präparative Darstellung des Salzes $2\,HgSe \cdot 1\,Hg(ClO_4)_2$ die folgende Umsetzungsgleichung:

$$2\,(HgBr)ClO_4 + 2\,HgSe \rightarrow 2\,HgSe \cdot 1\,Hg(ClO_4)_2 + HgBr_2.$$

Die vorliegenden Beispiele haben gezeigt, daß durchaus eine quantitative Bestimmung geringer Mengen von Fremdsubstanzen in $HgBr_2$ möglich ist. Auf konduktometrischem Wege lassen sich im geschmolzenen $HgBr_2$ gelöste säurenanaloge Quecksilber(II)-salze bzw. basenanaloge Metallbromide oder Quecksilber(II)-chalkogenide durch neutralisationenanaloge Umsetzung quantitativ bestimmen. Das zu untersuchende Quecksilber-(II)-bromid wird aufgeschmolzen und durch Zugabe einer entsprechenden Substanz eine neutralisationenanaloge Umsetzung in geschmolzenem

$HgBr_2$ durchgeführt, die konduktometrisch verfolgt wird. Aus dem Knickpunkt im Verlauf der Titrationskurve läßt sich dann die Menge des im $HgBr_2$ befindlichen Fremdstoffes feststellen. Die Genauigkeit dieser Methoden beträgt 1—4%.

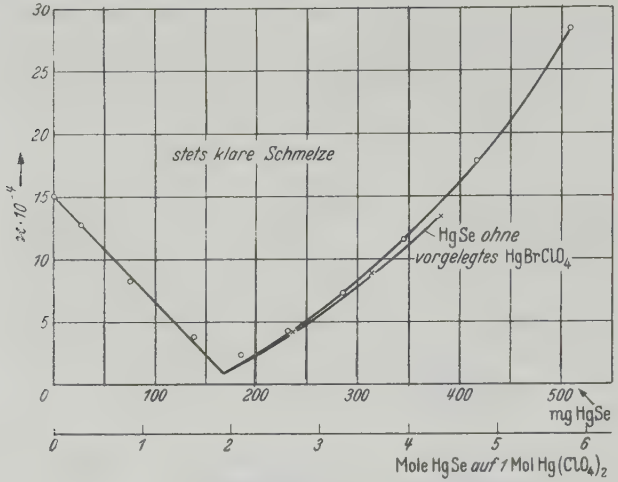


Abb. 8. Titration von $Hg(ClO_4)_2$ mit HgSe. Vorgelegt: 237,2 mg $HgBrClO_4$ in 26,0 g $HgBr_2$.
$HgSe + 2\,HgBr_2 \rightleftharpoons (HgSe \cdot HgBr)^+ + (HgBr_3)^-$
$2\,(HgSe \cdot HgBr)(HgBr_3) + 2\,HgBrClO_4 \rightarrow 5\,HgBr_2 + 2\,HgSe \cdot 1\,Hg(ClO_4)_2$.

e. Die konduktometrische Bestimmung gelöster Fremdsubstanzen in Quecksilber(II)-bromid durch Verdrängungsreaktionen.

In geschmolzenem $HgBr_2$ leiten den elektrischen Strom praktisch nur diejenigen Stoffe, die man als die „Säurenanalogen" oder „Basenanalogen" bezeichnet. Das sind diejenigen Stoffe, die im flüssigen $HgBr_2$ in $(HgBr)^+$-Ionen und irgendein Anion oder in $(HgBr_3)^-$-Ionen und irgendein Kation dissozieren können. Alle anderen Stoffe leiten den Strom überhaupt nicht oder nur sehr schlecht. Eine Bestimmung von Fremdsubstanzen im $HgBr_2$, die man als Salze im System der Chemie des geschmolzenen Quecksilber(II)-bromides ansprechen muß, kann daher durch Verdrängungsreaktionen möglich sein. Man kann z. B. aus einem Salz, das aus einem schwachen Basenanalogen und einem Säurenanalogen besteht, mit

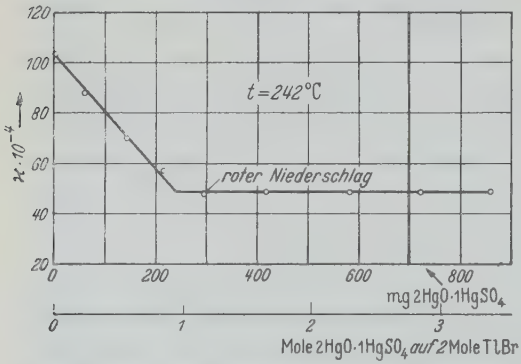


Abb. 9. Titration von TlBr mit 2 HgO · 1 $HgSO_4$. Vorgelegt: 203,3 mg TlBr in 20,5 g $HgBr_2$.

einem starken Basenanalogen das schwache Basenanaloge verdrängen. Da nun praktisch alle Salze kaum leiten, zum Teil auch unlöslich sind, ist eine konduktometrische Verfolgung dieser Verdrängungsreaktionen recht gut möglich. Dies sei am Beispiel der Umsetzung von TlBr mit

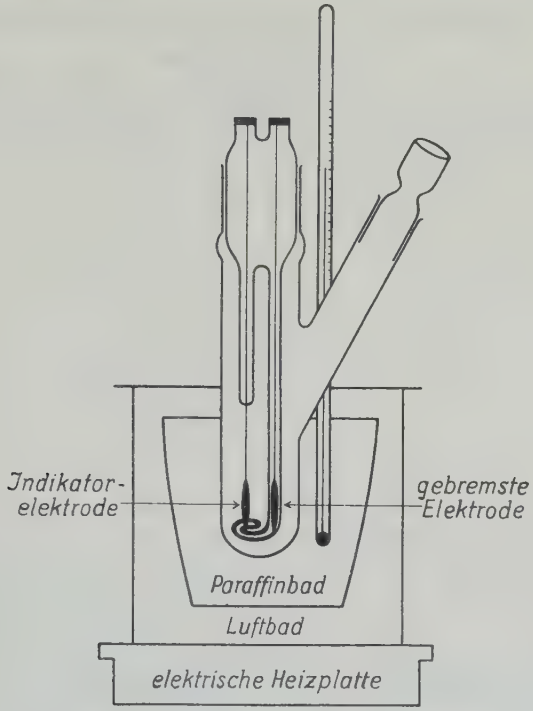


Abb. 10. Gefäß für die potentiometrischen Titrationen.

$2\ HgO \cdot 1\ HgSO_4$ gezeigt. Das starke Basenanaloge TlBr verdrängt das schwache Basenanaloge HgO aus dem Salz $2\ HgO \cdot 1\ HgSO_4$:

$$2\ TlBr + 2\ HgO \cdot 1\ HgSO_4 \rightarrow 2\ HgO + Tl_2SO_4 + HgBr_2.$$

Zu einer Lösung von TlBr in geschmolzenem $HgBr_2$ wurde portionsweise festes $2\ HgO \cdot 1\ HgSO_4$ getan. Dabei tritt obige Verdrängungsreaktion ein. Das anfangs hohe Leitvermögen der Schmelze, das durch das gelöste Basenanaloge TlBr hervorgerufen wird, sinkt bei Zugabe von $2\ HgO \cdot 1\ HgSO_4$ ab. Es bilden sich in der Schmelze HgO und $TlSO_4$, die nur sehr wenig dissoziieren. Außerdem bildet sich das geringfügig dissoziierte Lösungsmittel $HgBr_2$. Am Äquivalenzpunkt ist ein gut reproduzierbarer Knickpunkt zu erkennen, und nach dem Überschreiten des Äquivalenzpunktes wird das zugesetzte $2\ HgO \cdot 1\ HgSO_4$ nicht mehr gelöst, es bleibt als rote Suspension in der Schmelze, und das Leitvermögen ändert sich nicht mehr. Der Knickpunkt dieser Titration ist für die Bestimmung

der Menge an Metallbromid im $HgBr_2$ genau so gut auswertbar wie der erste Knickpunkt der konduktometrischen Titrationskurve der „neutralisationenanalogen" Umsetzung mit einem „Säureanalogen" z. B. $HgSO_4$ (vgl. Abb. 5 und 6).

3. Potentiometrische Titrationen mit Goldelektroden.

a. Versuchsanordnung.

Metallisches Gold, das in eine $HgBr_2$-Schmelze eintaucht, bezieht sich mit einer sehr dünnen, in der Schmelze unlöslichen Schicht von AuBr. Aus $HgBr_2$ bildet sich dabei eine geringe Menge von Hg_2Br_2, die im geschmolzenen $HgBr_2$ voll-

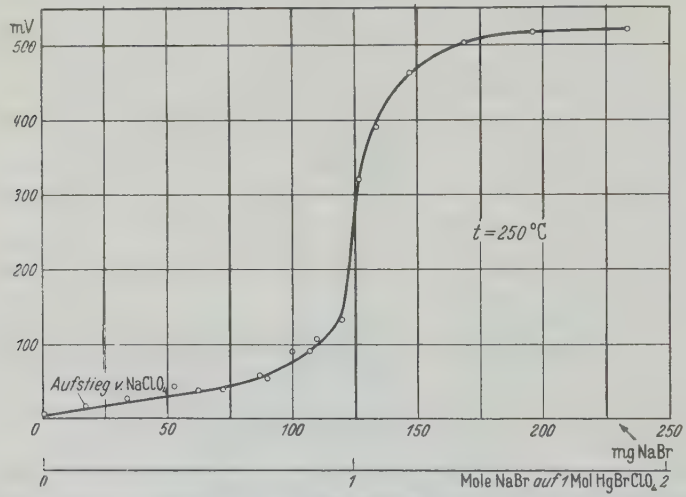


Abb. 11. Potentiometrische Titration von $HgBrClO_4$ mit NaBr in geschmolzenem $HgBr_2$ unter Verwendung von Goldelektroden. Vorgelegt: 490 mg $(HgBr)ClO_4$ in 20,5 g $HgBr_2$.

kommen undissoziiert löslich ist. Die Au/AuBr-Elektrode spricht nun auf die Bromionenkonzentration der $HgBr_2$-Schmelze an, ebenso wie eine [Ag/AgCl]-Elektrode auf die Chlorionenkonzentration in wäßrigen Lösungen. Das zu diesen potentiometrischen Titrationen verwendete Gefäß ähnelt dem, das zu den konduktometrischen Titrationen benutzt worden war. Der Unterschied besteht darin, daß statt der Tauchelektroden hier zwei Goldelektroden in die $HgBr_2$-Schmelze eintauchen, von denen die eine eine sog. gebremste Elektrode ist[8]. Die näheren Einzelheiten des Gefäßes läßt Abb. 10 erkennen.

Um das Volumen und die Oberfläche der Schmelze wegen der störenden Sublimation des Quecksilber(II)-bromides möglichst klein zu halten, mußte die Capillare der gebremsten Elektrode in einer Spirale am Boden des Gefäßes entlanggeführt werden. Die Capillare war etwa 2 cm lang und hatte einen inneren Durchmesser von etwa 0,5 mm. So war eine störende Diffusion gelöster Stoffe in den Raum der gebremsten Elektrode, der etwa 0,1 ml Schmelze enthielt, praktisch ausgeschaltet. Die Messung wurde bei 250° C ausgeführt, um zu vermeiden, daß die Schmelze im Raum der gebremsten Elektrode wegen der guten Wärmeleitfähigkeit des metallischen Goldes erstarrte. Das Gefäß durfte während einer Messung nicht bewegt oder aus dem Paraffinbad herausgenommen werden, sonst hätte möglicherweise eine störende Diffusion gelöster Stoffe in den Bremselektrodenraum eintreten können.

b. Die potentiometrische Bestimmung gelöster Fremdsubstanzen durch neutralisationenanaloge Reaktionen.

In einer Mischung von 490 mg $HgBrClO_4$ und 20,5 g $HgBr_2$ läßt sich $(HgBr)ClO_4$ durch die potentiometrische Verfolgung der folgenden neutralisationenanalogen Reaktion quantitativ bestimmen:

$$(HgBr)ClO_4 + NaBr \rightarrow HgBr_2 + NaClO_4.$$

Das mit $(HgBr)ClO_4$ versetzte $HgBr_2$ wird im Gefäß vorsichtig aufgeschmolzen und dann werden von oben die vorgewärmten Tauchelektroden in die Schmelze gebracht. Durch die Capillare steigt nun die

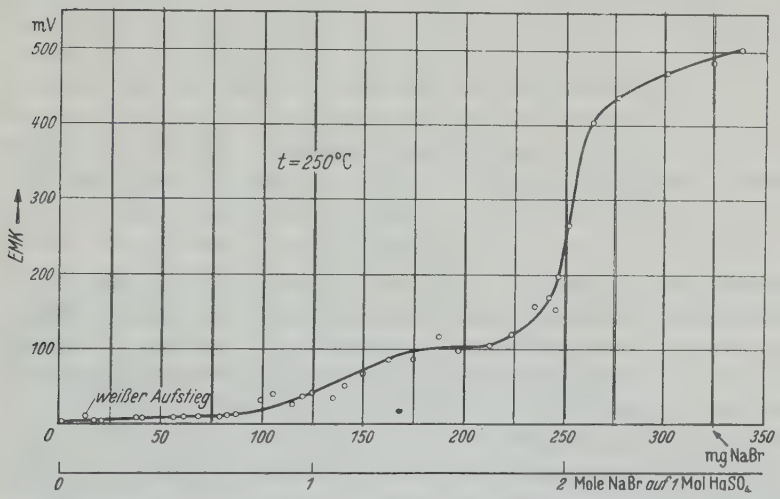


Abb. 12. Potentiometrische Titration von $HgSO_4$ mit NaBr in geschmolzenem $HgBr_2$ unter Verwendung von Goldelektroden. Vorgelegt: 361 mg $HgSO_4$ in 26,0 g $HgBr_2$.

Schmelze in den Bremselektrodenraum und beide Goldelektroden tauchen in eine Schmelze mit gleicher Brom-Ionenkonzentration. Das Potential zwischen beiden Elektroden ist Null. Bei Zugabe von NaBr in den Raum der Indicatorelektrode tritt dann die neutralisationenanaloge Umsetzung ein, es bildet sich eine Fällung von $NaClO_4$. Durch die veränderten Brom-Ionenkonzentrationen im Raum der Indicatorelektrode tritt nun ein Potential zwischen beiden Elektroden auf. Der Potentialkurvenverlauf kann aus Abb. 11 ersehen werden.

Aus dem Wendepunkt der Potentialkurve kann nun in bekannter Weise die Menge des im flüssigen $HgBr_2$ gelösten $(HgBr)ClO_4$ berechnet werden. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß eine geringe Zersetzung von $HgBrClO_4$ bei unvorsichtigem Aufschmelzen eintreten kann. Will man also die Menge $(HgBr)ClO_4$ im festen $HgBr_2$ bestimmen, dann darf dies nicht unberücksichtigt bleiben. Bei Verwendung anderer Alkalibromide als NaBr tritt bei zu hoher Brom-Ionenkonzentration ein Potential-

zusammenbruch ein, der durch die Zerstörung der AuBr-Deckschicht hervorgerufen wird[5]. Die Genauigkeit beträgt 2%.

Als zweites Beispiel einer Bestimmung auf potentiometrischem Wege sei noch die Bestimmung von $HgSO_4$ im flüssigen $HgBr_2$ durch Umsetzung mit NaBr angeführt. Die Mischung aus $HgSO_4$ mit $HgBr_2$ wird im Gefäß in abgewogener Menge (26 g $\sim$ 5 cm^3) aufgeschmolzen, die Elektroden werden in die Schmelze gebracht und, nachdem der Bremselektrodenraum sich mit der geschmolzenen Mischung gefüllt hat, in den Raum der Indicatorelektrode kleine Anteile von NaBr portionsweise zugewogen. Der Potentialkurvenverlauf ist auf Abb. 12 zu erkennen. In der Schmelze laufen nacheinander folgende Reaktionen ab:

$$HgSO_4 + NaBr \rightarrow Na(HgBr)SO_4$$
$$Na(HgBr)SO_4 + NaBr \rightarrow Na_2SO_4 + HgBr_2.$$

Zur Auswertung wird am besten der zweite Wendepunkt in der Potentialkurve, der der Bildung von Na_2SO_4 entspricht, verwendet. Wegen der geringen Empfindlichkeit des Quecksilber(II)-sulfats gegenüber Erhitzung liegt der Äquivalenzpunkt an der geforderten Stelle.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode zur Bestimmung von Fremdsubstanzen in Quecksilber(II)-bromid auf konduktometrischem oder potentiometrischem Wege gezeigt. Die Bestimmungen erstrecken sich auf Fremdstoffe im $HgBr_2$, die in die lösungsmitteleigenen Ionen ($[HgBr]^+$ bzw. $[HgBr_3]^-$) im geschmolzenen $HgBr_2$ dissoziieren, da alle anderen Substanzen entweder kaum elektrolytisch dissoziieren oder in geschmolzenem $HgBr_2$ unlöslich sind. Zur Untersuchung des gewollt oder ungewollt verunreinigten Quecksilber(II)-bromides wird es geschmolzen und in ihm eine „neutralisationenanaloge" oder auch Verdrängungs-Reaktion ausgeführt, aus deren potentiometrischer oder konduktometrischer Verfolgung sich die Menge des Fremdstoffes bestimmen läßt. Darüber hinaus wird darauf hingewiesen, daß eine Bestimmung von Fremdsubstanzen in andren Salzen, die man als „Quasisalze"[1] bezeichnet, auf elektrochemischem Wege möglich sein wird.

Für die Durchführung dieser Arbeiten standen uns Geldmittel der Hauptabteilung Wissenschaft und Technik des Ministeriums für Planung zur Verfügung, für die hiermit bestens gedankt sei.

Literatur.

[1] Dissertation Klaus Brodersen, Greifswald 1950. — [2] Jander, G.: Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln. Heidelberg u. Berlin: Springer 1949. — [3] Jander, G., u. K. Brodersen: Z. anorg. Chem. **261**, 261 (1950). — [4] Jander, G., u. K. Brodersen: Z. anorg. Chem. **262**, 33 (1950). — [5] Jander, G., u. K. Brodersen: Z. anorg. Chem. im Druck. — [6] Jander, G., u. O. Pfundt: Die konduktometrische Maßanalyse. Stuttgart: Ferdinand Enke 1945. — [7] Borelli, V.: Gazz. chim. ital. **38**, II, 448 (1908). — [8] Müller, E.: Die elektrometrische Maßanalyse, 7. Aufl., S. 107. Dresden 1944.

Prof. Dr. G. Jander, Greifswald, Soldtmannstraße 16.

Aus dem Institut für Warenkunde der Universität Turin.

Volumetrische Molybdänbestimmung.

Von

Angelo Castiglioni und Maria Nivoli.

(Eingegangen am 7. März 1951.)

Die von T. M. Chatard[1] zur Bestimmung der Molybdänsäure als Bleisalz vorgeschlagene Methode ist Gegenstand zahlreicher analytischer Anwendungen als gravimetrisches Bestimmungsverfahren gewesen. Vor der Anwendung als volumetrischer Methode mit Hilfe von Absorptions-Indicatoren[2] hatte C. Schindler[3] das Verfahren zur Titration von Blei und von Molybdän in Vorschlag gebracht, indem er sich als Indicator der braunen Färbung bediente, die entsteht, wenn man einen Tropfen einer Molybdänsäure enthaltenden Lösung mit einem Tropfen verdünnter wäßriger Tanninlösung in Berührung bringt.

Im Laufe einiger Untersuchungen an Komplexsalzen des Molybdäns haben wir die Schindlersche Methode einer Prüfung unterzogen, und da wir dabei keine befriedigenden Resultate erzielten, suchten wir nach einem für Tüpfelreaktionen auf Filtrierpapier-Streifen geeigneten Reagens. Abgesehen davon, daß die Tüpfelproben einfacher auszuführen sind als die von Schindler angegebene Technik, hofften wir, daß sie auch genauere Ergebnisse liefern würden.

In der großen Reihe der untersuchten Farbreaktionen des Bleies und des Molybdäns ergaben sich die befriedigendsten Resultate, wenn man zur Bereitung der Streifen die schon von L. Szebellédy und J. Jónás[4] zum Nachweis des Molybdäns vorgeschlagene Cochenille-Tinktur verwendete, die mit Molybdän eine charakteristische feuerrote Fluorescenz gibt. H. Goto[5] benutzte die Reaktion zur colorimetrischen Bestimmung des Molybdäns.

Streifen von Filterpapier wurden mit Cochenille-Tinktur oder mit einer 0,5%igen wäßrigen Lösung von Carminsäure getränkt, die den Grundbestandteil des Cochenille-Farbstoffes darstellt. Nach dem Trocknen erscheinen die Streifen rotviolett gefärbt. Läßt man darauf einen Tropfen einer Lösung von Molybdänsäure oder Ammoniummolybdat fallen, so verschwindet an dieser Stelle der violette Farbton, und es erscheint eine deutliche Rosafärbung. Läßt man dagegen einen Tropfen Bleisalzlösung darauf fallen, so geht die Farbe in Blau über, wie schon F. Pavelka[6] angab, der unter anderen Bedingungen die Cochenille-Tinktur zum mikrochemischen Nachweis von Blei benutzt hatte.

Mit dem so vorbereiteten Streifen ist es möglich, das Molybdän mit einer Bleinitrat- oder Bleiacetatlösung zu titrieren, und es ist auch um-

gekehrt möglich, die Bleisalze mit einer Lösung von Molybdänsäure oder Ammoniummolybdat zu titrieren. Die auf Molybdän bezogenen Resultate, zu denen man in beiden Fällen gelangt, sind vollkommen identisch.

In Tabelle 1 sind einige Resultate, in Molybdän ausgedrückt, wiedergegeben, die durch Titrieren unter Verwendung von mit Carminsäure getränkten Papierstreifen (Spalte 3) erhalten wurden. Spalte 2 enthält die Resultate, die bei gravimetrischen Bestimmungen nach den Angaben von C. Sterling und W. Spuhr[7] erzielt wurden.

Man erkennt deutlich, daß das gewichtsanalytische Verfahren stets zu hohe Resultate liefert. (Diese Fehler sind auch schon von anderer Seite festgestellt worden[8].) Bei den Titrationen ergeben sich dagegen Zahlen, die mit den Sollwerten befriedigend übereinstimmen.

Tabelle 1.

1	2	3	4	5
Gegeben	Gravim. best.	Volum. best. mit Carminsäure	Volum. best. mit Gallussäure	Volum. best. mit Gallussäure
g Mo	g Mo	g Mo	g Mo	g Mo
0,4658	0,4741	0,4660	0,4662	0,4723
0,3203	0,3251	0,3225	0,3223	0,3249
0,3917	0,3934	0,3924	0,3915	0,3929
0,5123	0,5162	0,5124	0,5127	0,5158
0,2241	0,2269	0,2253	0,2249	0,2261

Wir haben auch die Möglichkeit untersucht, Molybdän mit Gallussäure als Indicator statt des von C. Schindler[3] empfohlenen Tannins zu titrieren. Gallussäure bildet nach den Beobachtungen von L. Fernandes[9] mit Molybdän braune Verbindungen. Die Titrationen wurden nach dem Tüpfelverfahren ausgeführt, unter Verwendung von Streifen Filterpapier, die mit einer bei Zimmertemperatur gesättigten wäßrigen Lösung von Gallussäure getränkt und dann getrocknet wurden. Mit Molybdänsäure oder Ammoniummolybdat färben sich die anfangs weißen Streifen braun, und zwar nimmt die Farbtiefe bei schwachen Konzentrationen mit zunehmender Molybdänmenge zu.

In Spalte 4 der Tabelle sind, in Gramm Molybdän ausgedrückt, die durch Zusatz der Standard-Molybdänlösung zu einem bestimmten Volumen einer Bleinitratlösung von bekanntem Titer erhaltenen Resultate zu sehen, und in Spalte 5 die Ergebnisse, die umgekehrt durch Zusatz einer Bleinitratlösung von bekanntem Titer zu einem bestimmten Volumen der Standard-Molybdänlösung erhalten wurden.

Man erkennt, daß die durch Zusatz der Bleilösung zur Molybdänlösung erzielten Werte stets höher sind als die entsprechenden durch Zusatz der Molybdänlösung zur Bleilösung erhaltenen Zahlen. Diese

kommen den Resultaten sehr nahe, die man bei Verwendung von Carminsäure als Indicator erzielt, und sie stimmen wie diese mit den Sollwerten gut überein.

Die Cochenille-Tinktur oder die Carminsäure können also mit Vorteil bei der Titration des Molybdäns verwendet werden, und zwar sind die Resultate unabhängig davon, ob man die Bleisalzlösung mit der Molybdatlösung oder umgekehrt die Molybdatlösung mit der Bleisalzlösung titriert. Bei Verwendung von Gallussäure werden die besten Resultate erzielt, wenn man von bekannten Volumina einer titrierten Bleisalzlösung ausgeht und mit der Molybdatlösung titriert.

Carminsäure ist demnach der Gallussäure als Indicator vorzuziehen, zumal auch die Resultate mit Carminsäure etwas genauer ausfallen.

Die Titration ist auf jeden Fall warm auszuführen, damit das Bleimolybdat sich sogleich abscheidet und sich auf dem Boden des Gefäßes absetzt. Für die Tüpfelprobe entnimmt man dann einen Tropfen der überstehenden klaren Lösung.

Literatur.

[1] Chatard, T. M.: Bull. Soc. chim. France **16**, 91 (1871); vgl. diese Z. **10**, 483 (1871). — [2] Raichinstein, Z., u. N. Korobow: J. allg. Chem. **2**, 661 (1932); durch Chem. Zbl. **104**, II, 1726 (1933); vgl. diese Z. **98**, 374 (1934). — Candea, C., u. I. G. Murgulescu: Ann. Chim. anal. appl. [3], **18**, 33 (1936); vgl. diese Z. **110**, 207 (1937). — Henkel, H.: diese Z. **119**, 326 (1940). — [3] Schindler, C.: diese Z. **27**, 137 (1888); Chem. News **58**, 61 (1888). — [4] Szebellédy, L., u. J. Jónás: Mikrochim. Acta **1**, 46 (1937); vgl. diese Z. **113**, 446 (1938). — [5] Goto, H.: J. Chem. Soc. Jap. **60**, 937 (1939); durch Chem. Abstr. **34**, 4355 (1940). — [6] Pavelka, F.: Mikrochem. **7**, 301 (1929); durch Chem. Abstr. **24**, 3965 (1930); vgl. diese Z. **99**, 200 (1934). — [7] Sterling, C., u. W. Spuhr: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **12**, 33 (1940). — [8] Weirick, H. C., u. C. H. McCollam: Heat Freating and Forging **16**, 1145 (1930); durch Chem. Abstr. **25**, 2387 (1931). — [9] Fernandes, L.: Gazz. chim. ital. **53**, 514 (1923).

Prof. A. Castiglioni, Institut für Warenkunde, piazza Arbarello 8, Turin (Italien).

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der vormaligen Deutschen Technischen Hochschule in Brünn.

Cerimetrische Bestimmung von Eisen unter Verwendung von Thiosulfat als Reduktionsmittel für Eisen(III)-salz. I.

Von

R. Lang und I. Fürstenau.

(Eingegangen am 27. Februar 1951.)

Eisen(III)-salz läßt sich nach J. Mika[1] durch Titration mit Thiosulfat genau bestimmen, wenn man sich zur Reaktionsbeschleunigung

der katalytischen Wirkung von Kupfersalz und zur Endpunktsbestimmung der potentiometrischen Indikation bedient. Die Reduktion des Eisensalzes erfolgt im Sinne der Gleichungen:

$$2\,Cu^{\cdot\cdot} + 2\,S_2O_3'' = 2\,Cu^{\cdot} + S_4O_6'' \quad (1)$$

$$2\,Cu^{\cdot} + 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} = 2\,Cu^{\cdot\cdot} + 2\,Fe^{\cdot\cdot} \quad (2)$$

oder zusammen

$$2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,S_2O_3'' = 2\,Fe^{\cdot\cdot} + S_4O_6'' \quad (3)$$

Indessen wird die Stöchiometrie dieser Reaktion durch manche in Lösung befindliche Fremdstoffe wie Arsen, Antimon, Vanadin, Molybdän u. a. gestört. Derartige Störungen können umgangen werden, wenn man den Vorgang (3) nur zur Reduktion benutzt, nicht aber als Titrationsgrundlage wählt, vielmehr die Titration auf die cerimetrische Bestimmung des nach (3) gebildeten $Fe^{\cdot\cdot}$ stützt. Um auf solche Weise Eisen zu bestimmen, ist es zweckmäßig, Eisen(III)-salz mit überschüssigem Thiosulfat zu reduzieren. Dabei ist die Anwendung der Kupfersalzkatalyse keine Notwendigkeit. Vor der Titration von $Fe^{\cdot\cdot}$ mit $Ce(SO_4)_2$-Lösung ist der Thiosulfatüberschuß zu beseitigen, was am besten mit Hilfe von seleniger Säure geschieht. Indicator bei der Titration ist Ferroin.

Das neue Verfahren ist unter hinreichend weiten Versuchsbedingungen genau und in manchen Fällen anwendbar, wo andere sonst gebräuchliche Bestimmungsmethoden versagen. Wir haben zwei Arbeitsweisen entwickelt, nämlich eine ohne und eine mit Anwendung der Kupfersalzkatalyse.

1. Bestimmung ohne Anwendung der Kupfersalzkatalyse.

Reduktion von Eisen(III)-salz mit Thiosulfat.

Die Reaktion (3) verläuft meßbar langsam. Ihre Kinetik untersuchten J. Holluta und A. Martini[2]. Nach unseren Versuchen wirkt Salzsäure mäßig verzögernd, erheblich stärker verzögernd wirkt Schwefelsäure und noch mehr Phosphorsäure. Auch das Reaktionsprodukt $Fe^{\cdot\cdot}$ wirkt verzögernd, denn dieses bindet S_2O_3'' koordinativ[3,4]. Günstigste Bedingungen für die Reduktion sind darum neutrale bis schwach salzsaure Lösung und die Anwendung eines größeren Thiosulfatüberschusses. Im allgemeinen findet man das Auslangen, wenn man 10 ml 1 n Thiosulfatlösung zur Reduktion verwendet.

Zur Erkennung der beendeten Reduktion von Eisen(III)-salz kommen drei verschiedene Indicationen in Frage, die nacheinander in einigem Zeitabstand eintreten, nämlich die Entfärbung der Lösung, die Rotviolettfärbung durch reduziertes Kakothelin und die Opalescenz, die ausgeschiedener Schwefel verursacht. Die Entfärbung der durch Thiosulfat tief violett gefärbten Eisen(III)-salzlösung tritt am frühesten ein, zeigt jedoch nur bei Eisen(III)-chloridlösungen die beendete Reduktion hinreichend sicher an. In schwefelsaurer Lösung verblaßt die

primäre Violettfärbung viel allmählicher, so daß der Übergang nach farblos am Reduktionsende der nötigen Schärfe entbehrt. Deswegen verwendet man in Gegenwart von Schwefelsäure als Kriterium weit sicherer die Rotviolettfärbung von Kakothelin, das erst nach $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ reduziert werden kann[5] oder die von feinst verteiltem Schwefel herrührende Opalescenz, die erst einige Zeit nach dem Reduktionsvorgang infolge der Zersetzung von Thiosulfat auftritt. Die beiden letzten Indicationen können natürlich auch in salzsaurer Lösung angewendet werden.

Zerstörung des Thiosulfatüberschusses durch selenige Säure.

Zwei Eigenschaften machen selenige Säure zur Zerstörung des Thiosulfatüberschusses in Gegenwart von $Fe^{\cdot\cdot}$ geeignet. *Erstens* reagiert selenige Säure nach J. F. Norris und H. Fay[6] in zumindest schwach saurer Lösung augenblicklich gemäß der Gleichung:

$$4\,S_2O_3'' + SeO_3'' + 6\,H^{\cdot} = S_4O_6'' + S_4SeO_6'' + 3\,H_2O, \qquad (4)$$

wobei Selen als farbloses Selenopentathionat in Lösung bleibt. Neben den beiden Verbindungen S_4O_6'' und S_4SeO_6'' vorhandenes $Fe^{\cdot\cdot}$ wird von Cer(IV)-sulfat vorweg oxydiert, ohne daß auch nur nachweisbare Spuren der Schwefelverbindungen mit reagieren. Man kann dies leicht zeigen, indem man zu einem Lösungsgemisch von Thiosulfat und überschüssiger seleniger Säure, das man mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure versetzt hat, eine gemessene Menge Eisen(II)-salz fügt und dieses sodann mit $Ce(SO_4)_2$-Lösung gegen Ferroin als Indicator titriert. Man verbraucht genau die berechnete Menge Maßlösung, ob man nun tropfenweise titriert, oder ob man die Maßlösung in vollem Strahl zufließen läßt. *Zweitens* verhält sich selenige Säure gegen $Fe^{\cdot\cdot}$-Ion bei Zimmertemperatur ganz passiv. Nach Lage der Normalpotentiale (+ 0,76 V für $Fe^{\cdot\cdot\cdot}/Fe^{\cdot\cdot}$ und + 0,74 V für $SeO_3'', H^{\cdot}/Se$) wäre teilweise Oxydation von $Fe^{\cdot\cdot}$-Ion zu erwarten. Aber selbst wenn selenige Säure auf Eisen(II)-salzlösung von Zimmertemperatur im stark salzsauren oder schwefelsauren Medium stundenlang einwirkt, ist eine merkliche Oxydation von Eisen(II)-salz nicht feststellbar. Es scheidet sich weder Selen aus, noch nimmt der Reduktionswert der Eisen(II)-salzlösung gegen Cer(IV)-sulfatlösung bei Luftausschluß ab*.

Thiosulfat zersetzt sich zum Teil während der verhältnismäßig langen Reduktionszeit gemäß der Gleichung:

$$S_2O_3'' + 2\,H^{\cdot} = S + SO_2 + H_2O \qquad (5)$$

unter Entwicklung von Schwefeldioxyd. Dieses reagiert bei längerem

* Hingegen stellt sich bei Siedehitze das Gleichgewicht:

$$4\,Fe^{\cdot\cdot} + SeO_3'' + 6\,H^{\cdot} \rightleftharpoons 4\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Se + 3\,H_2O$$

verhältnismäßig rasch ein, und man kann es nach E. Keller[7] unter geeigneten Versuchsbedingungen praktisch sogar ganz nach rechts verlegen.

Stehen der Lösung mit dem vorhandenen Tetrathionat gemäß dem Vorgang:

$$SO_2 + S_4O_6'' + H_2O = S_2O_3'' + S_3O_6'' + 2\,H^{\cdot} \qquad (6)$$

worauf das entstandene S_2O_3'' sofort nach (4) wieder verbraucht wird. Der vollständige Ablauf von Reaktion (6) muß bei der Analyse abgewartet werden. Ein ausreichendes Kriterium für den Ablauf ist das Verschwinden des SO_2-Geruches. Vergrößerung der Säurekonzentration beschleunigt Reaktion (5) und verzögert Reaktion (6), weswegen schwache Acidität auch für die Zerstörungsreaktion günstig ist. Das Verfahren wird bei geringer Säurekonzentration wesentlich abgekürzt.

Die obere Grenze der zulässigen Acidität ist durch jene Säurekonzentration gegeben, oberhalb welcher sich elementares Selen ausscheidet. Sind mehr als 15 ml konz. Salzsäure (1,19) oder mehr als 3,5 ml konz. Schwefelsäure auf 200 ml Lösung vorhanden, dann wird selenige Säure von der in größerer Konzentration auftretenden schwefligen Säure gemäß dem Vorgang:

$$SeO_3'' + 2\,SO_2 + H_2O = Se + 2\,SO_4'' + 2\,H^{\cdot} \qquad (7)$$

reduziert. Sind die Selenmengen so gering, daß sie die Lösung nur citronengelb färben, so erhält man einen unbedeutenden Mehrverbrauch an Maßlösung. Größere Selenmengen, die eine rötliche Suspension bilden, lassen die Titration nicht mehr zu.

Einfluß von Luftsauerstoff.

Bei größeren Eisensalz- und Säurekonzentrationen könnte infolge längerer Berührung der Eisen(II)-salzlösung mit Luftsauerstoff $Fe^{\cdot\cdot}$ merklich reoxydiert werden. Dies ist bei hinreichender Verdünnung der Probelösung nicht zu befürchten. Ein Lösungsvolumen von 400 ml nach der Zerstörung des Thiosulfatüberschusses mag genügen.

Arbeitsvorschriften und Beleganalysen.

Auf Grund der ermittelten günstigsten Versuchsbedingungen lassen sich folgende *Arbeitsvorschriften* zur Bestimmung des Eisens in Eisen(III)-chloridlösungen und in Eisen(III)-sulfatlösungen aufstellen:

1. Die mit 5—10 ml halbkonzentrierter Salzsäure angesäuerte Eisen(III)-chloridlösung verdünnt man auf 200 ml und fügt 10 ml n-Thiosulfatlösung hinzu. Nach Entfärbung der Lösung verdünnt man auf 400 ml und versetzt mit 10 ml 0,5 m-Selendioxydlösung. Man wartet das Verschwinden des Schwefeldioxydgeruches ab, läßt noch weitere 5—10 min stehen, fügt dann 2 Tropfen 0,01 n Ferroinlösung und 10 bis 20 ml halbkonzentrierte* Schwefelsäure oder 40 ml halbkonzentrierte* Salzsäure zu und titriert mit 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung.

* Halbkonz. Schwefelsäure enthält 50 Vol% H_2SO_4. Halbkonz. Salzsäure enthält 50 Vol% Salzsäure (1,19).

2. Die mit 5—10 ml 5 n Schwefelsäure angesäuerte Eisen(III)-sulfatlösung verdünnt man auf 200 ml, fügt 1 ml einer 1%igen wäßrigen Kakothelinlösung und 10 ml n Thiosulfatlösung zu. Wenn die Farbe der Lösung von Violett über Gelb nach Rotviolett gewechselt hat, verdünnt man auf 400 ml, fügt 10 ml 0,5 m Selendioxydlösung zu und verfährt weiter wie zuvor.

Aciditätsgrenzen. Der Säuregehalt der Probelösung kann vor der Reduktion bis zu 30 ml halbkonzentrierte Salzsäure oder 25 ml 5 n Schwefelsäure auf 200 ml Volumen betragen. Es empfiehlt sich jedoch der kürzeren Analysendauer halber die erheblich niedrigeren Säurekonzentrationen der Arbeitsvorschriften einzuhalten, nötigenfalls die Acidität sogar noch niedriger zu wählen.

Vergleichswerte für das neue Verfahren. Man stellte eine etwa 0,1 n Eisen(III)-chloridlösung, die man mit Salzsäure schwach ansäuerte, und eine etwa 0,1 n Eisen-(III)-ammoniumsulfatlösung her und bestimmte deren Eisengehalte cerimetrisch in Anlehnung an das Permanganatverfahren von Zimmermann-Reinhardt. Die mit 20 ml konz. Salzsäure angesäuerte Eisen(III)-salzlösung verdünnte man auf 100 ml, erhitzte zum Sieden, reduzierte tropfenweise mit 0,5 m Zinn(II)-chloridlösung bis zur Entfärbung, kühlte ab, fügte 10 ml 0,5 m Quecksilber(II)-chloridlösung bei, verdünnte nach 3 min auf 400 ml, gab 2 Tropfen 0,01 n Ferroinlösung zu und titrierte mit 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung.

Für 40 ml der Eisen(III)-chloridlösung ergab sich in 4 Versuchen der Verbrauch von 40,24, 40,24, 40,24, 40,24 ml, das sind im Mittel 40,24 ml 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung und für 40 ml der Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung der Verbrauch von 40,61, 40,62, 40,62, 40,63 ml, das sind im Mittel 40,62 ml 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung. Die Durchschnittswerte dieser in beiden Reihen vorzüglich übereinstimmenden Titrationsergebnisse sind den Beleganalysen als Sollverbrauch zugrunde gelegt.

Tabelle 1.

Angewendet		Verbrauch an 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung	
$FeCl_3$-Lösung ml	Salzsäure (1+1) ml	Gefunden ml	Berechnet ml
1	10	1,00	1,01
1	10	1,01	1,01
5	10	5,02	5,03
5	10	5,03	5,03
10	10	10,08	10,06
10	10	10,06	10,06
25	10	25,16	25,15
25	10	25,15	25,15
40	10	40,24	40,24
40	10	40,25	40,24
1	2	1,01	1,01
25	2	25,15	25,15
40	2	40,24	40,24
1	30	1,01	1,01
25	30	25,16	25,15
40	30	40,24	40,24

Beleganalysen. Man verwendete zu den Analysen nur nachgeeichte Meßgeräte. Abpipettierte Proben der Eisen(III)-chloridlösung unterwarf man der Analyse nach Arbeitsvorschrift 1. Die Analysendaten sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die Temperatur der Lösungen betrug 16° C. Die erreichte Genauigkeit liegt bei weitem innerhalb der Grenzen der Ablesefehler, ob nun die Probelösung mit 2, 10 oder 30 ml Salzsäure (1 + 1) angesäuert war.

Zu Analysen nach der Arbeitsvorschrift 2 verwendete man abpipettierte Proben der Eisenalaunlösung. Analysendaten in Tab. 2. Temperatur der Lösungen 16° C. Analysengenauigkeit wie vorher.

Tabelle 2.

Angewendet		Verbrauch an 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung	
$FeNH_4(SO_4)_2$-Lösung ml	5 n H_2SO_4 ml	Gefunden ml	Berechnet ml
5	10	5,09	5,08
25	10	25,39	25,39
40	10	40,61	40,62
5	15	5,08	5,08
25	15	25,39	25,39
40	15	40,62	40,62
40	5	40,62	40,62
40	25	40,63	40,62

Einfluß der Salzsäurekonzentration auf die Analysendauer.

Zwecks Prüfung dieses Einflusses bei Anwendung der drei verschiedenen Indicationen für den beendeten Reduktionsvorgang setzte man folgende Versuchsreihen an.

a) Man versetzte je 25 ml der Eisen(III)-chloridlösung mit steigenden Mengen Salzsäure und verfuhr im übrigen gemäß Arbeitsvorschrift 1, jedoch verdünnte man die Lösung später nicht auf 400 ml. Diese Versuche enthält die Tab. 3. b) Analoge Versuche, bei denen außerdem 1 ml von 1%iger wäßriger Kakothelinlösung zur Eisen(III)-chloridlösung gefügt wurde, zeigt Tab. 4. c) In den Versuchen der Tab. 5 wurde vor Zusatz der selenigen Säure bis zum Auftreten der Opalescenz zugewartet.

Tabelle 3.

Zu 25 ml $FeCl_3$-Lös. Salzs. (1+1) gefügt	Zeit bis zur Entfärbung		bis zum Verschwinden von SO_2	Analysendauer bis zur Titration	Farbe der Lösung	Verbrauch an 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung	
						Gefunden	Berechnet
ml	min	sec	min	min		ml	ml
—	—	45	1	7	farblos	25,16	25,15
15	1	10	6	12	,,	25,16	
20	1	15	7	15	,,	25,15	
30	1	20	8	20	gelblich	25,17	
35	1	20	10	22	gelb	25.37	
40	1	20	15	27	rötl.-gelb getrübt	25,42	

Tabelle 4.

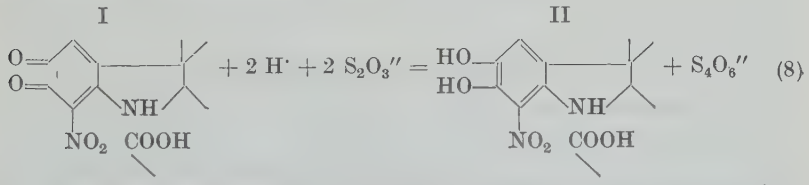
Zu 25 ml $FeCl_3$-Lös. Salzs. (1+1) gefügt	Zeit bis zur Kakothelinreaktion		Zeit bis zum Verschwinden von SO_2	Analysendauer bis zur Titration	Verbrauch an 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung Gefunden	Verbrauch an 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung Berechnet
ml	min	sec	min	min	ml	ml
—	3	—	3	11	25,16	25,15
15	1	20	6	15	25,15	
30	1	30	9	21	25,16	

Die Versuche zeigen, daß mit steigender Acidität die Reaktionszeit bis zur Entfärbung zunimmt (Tab. 3). Von 30 ml HCl aufwärts bleibt die Reduktionszeit praktisch konstant, wogegen die bis zur Opalescenz mit steigender Acidität abnimmt (Tab. 5). Die Reaktionszeit bis zur Rotviolettfärbung von Kakothelin nimmt erst stark ab, um dann mit der Acidität wieder zu wachsen (Tab. 4).

Tabelle 5.

Zu 25 ml $FeCl_3$-Lös. Salzs. (1+1) gefügt	Zeit bis zur Opalescenz		Zeit bis zum Verschwinden von SO_2	Analysendauer bis zur Titration	Farbe der Lösung	Verbrauch an 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung Gefunden	Verbrauch an 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung Berechnet
ml	min	sec	min	min		ml	sec
—	3	45	5	14	weiß getrübt	25,17	25,15
15	2	30	7	17	weiß getrübt	25,16	
30	2	25	20	32	gelb getrübt	25,23	

Abnehmende Reaktionszeiten bei steigender Säurekonzentration sind verständlich, wenn an dem Zustandekommen der betreffenden Indikation $H^{\cdot}$-Ion beteiligt ist, wie dies für die Ausscheidung von Schwefel gemäß Gleichung (5) zutrifft. Für die reversible Reduktion von Kakothelin* zeigt die Formulierung gemäß:



(8)

daß $H^{\cdot}$-Ion bei der Reaktion mitwirkt. Oberhalb einer gewissen Acidität kehrt sich der Sinn der Säurewirkung nur deshalb um, weil die

* Kakothelin ist das Nitrochinonhydrat-nitrat des Brucins (vgl. M. J. Teuber[8]). Es enthält die oben angegebene Gruppierung I und nach Reduktion zum violetten Körper wahrscheinlich die Gruppierung II.

Kakothelinreaktion dann nicht mehr in weitem zeitlichen Abstand von der beendeten Fe(III)-chloridreduktion eintritt, sondern dieser unmittelbar folgt.

Die verschiedenen Reduktionszeiten bestimmen die Analysendauer nicht in dem Maße wie die Zeit, die bis zum Verschwinden des intermediär auftretenden Schwefeldioxyds vergeht. Diese Zeit wächst durchgehend mit der Acidität ebenso wie die Analysendauer*, die außerdem von der Art der angewendeten Indication abhängt. Das Auftreten von elementarem Selen zeigen die Versuche der Tabelle 3 von 30 ml Salzsäure aufwärts, sowie der Versuch mit 30 ml Salzsäure in Tabelle 5. Beim Verdünnen auf 400 ml verlaufen die Analysen mit 30 ml Salzsäure noch ohne Selenausscheidung, wie dies in den entsprechenden Versuchen der Tabelle 1 der Fall war.

2. Bestimmung bei Anwendung der Kupfersalzkatalyse.

Die zuerst von A. C. Oudemans[9] zur Beschleunigung von Reaktion (3) benutzte Kupfersalzkatalyse erweist sich auf das vorliegende cerimetrische Verfahren angewendet nur in stark schwefelsaurer Lösung als ein die Analysendauer wesentlich abkürzender Faktor. Dies hat seinen Grund nicht nur in der positiv katalytischen Wirkung des Kupfersalzes, sondern auch in dem Wegfall der die Analysendauer besonders verlängernden Nebenvorgänge (5) und (6). Weil die katalytische Reduktion von Eisen(III)-salz augenblicklich abläuft, setzt man selenige Säure sofort nach Einbringen von Thiosulfat zur Lösung der Analysensubstanz. Dadurch umgeht man die Zersetzung von Thiosulfat nach (5) selbst in stark schwefelsaurer Lösung. Die Zerstörung des Thiosulfatüberschusses in Gegenwart von Kupfersalz erfordert aber eine gewisse Zeit. In der reduzierten Lösung ist nämlich außer dem einfachen Thiosulfation S_2O_3'' auch solches vorhanden, das koordinativ an $Cu^{\cdot}$-Ion gebunden ist. Nach H. Brintzinger und W. Eckardt[4] treten beide Ionen zu dem Komplex $[Cu_2(S_2O_3)_2]''$ zusammen. Die Oxydation des Komplexes durch selenige Säure ist im Gegensatz zu der der einfachen Ionen eine Zeitreaktion**. Sie erfolgt gemäß der Bruttogleichung:

$$[Cu_2(S_2O_3)_2]'' + SeO_3'' + 6\,H^{\cdot} = 2\,Cu^{\cdot\cdot} + S_4SeO_6'' + 3\,H_2O \qquad (9)$$

* Die Analysendauer kann selbst in stark saurer Lösung bedeutend herabgesetzt werden, wenn man nach dem Einbringen der selenigen Säure noch 4 bis 5 ml Formaldehyd (D.A.B. 6) zur Lösung fügt, wodurch SO_2 alsbald gebunden wird. Diese Maßnahme wurde in die Arbeitsvorschriften nicht aufgenommen, da man auch ohne sie auskommt.

** Die früher erwähnte Bindung von S_2O_3'' an Fe ist gegenüber der an $Cu^{\cdot}$ eine recht lose. Dies zeigt sich darin, daß $Fe^{\cdot\cdot}$ die Reaktion von S_2O_3'' mit Kakothelin nicht verhindert und daß selenige Säure mit S_2O_3'' auch in Gegenwart von $Fe^{\cdot\cdot}$ praktisch augenblicklich reagiert.

Nach dieser Formulierung wird vor allem die Acidität die Geschwindigkeit des Vorganges (9) bestimmen. In stark saurer Lösung kommt man daher am raschesten zum Ziel. Hohe Schwefelsäurekonzentration begünstigt aber andererseits die Oxydation von $Fe^{\cdot\cdot}$ durch Luftsauerstoff, weswegen eine gewisse optimale Reaktionszeit für die Zerstörungsreaktion einzuhalten ist. Man kann die Kupfersalzkatalyse auch in schwach schwefelsaurer Lösung anwenden, wo die Oxydation von $Fe^{\cdot\cdot}$ durch Luft keine Rolle mehr spielt. Man hat dann für die Zerstörungsreaktion eine Minimaldauer einzuräumen, die jedoch beliebig überschritten werden kann. Dieses Verfahren ist völlig exakt, man begibt sich aber des Vorteils der raschen Ausführbarkeit. Man kann schließlich die Vorteile des Arbeitens in stark saurer und schwach saurer Lösung vereinen, indem man Reduktion und Zerstörungsreaktion in stark schwefelsaurer Lösung ausführt, hierauf stark verdünnt und nunmehr im schwach sauren Medium titriert. Zur Erkennung der beendeten oder der fast beendeten Zerstörungsreaktion dient Kakothelin als Indicator. Auch diese Ausführungsart ist völlig exakt. Ihre Anwendung empfiehlt sich, wenn man in Gegenwart von unbekannten größeren Kupfersalzmengen rasch zum Ziele kommen will.

Versuche, Arbeitsvorschriften und Beleganalysen.

Oxydation des Thiosulfato-Cu(I)-Komplexes mit seleniger Säure. 0,1 m $CuSO_4$-Lösung versetzte man mit steigenden Mengen halbkonzentrierter Schwefelsäure, verdünnte auf 200 ml, kühlte auf etwa 16° ab, fügte n Thiosulfatlösung auf einmal unter kurzem aber kräftigem Umschwenken zu und versetzte unmittelbar danach mit überschüssiger 0,5 m Lösung von seleniger Säure. Nach einer gewissen Oxydationszeit fügte man 5 ml 0,2 m Eisenalaunlösung, 2 Tropfen 0,01 n Ferroinlösung und nötigenfalls noch halbkonz. Schwefelsäure zu und titrierte mit 0,01 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung. 0,08 ml wurden als Indicatorkorrektur in Abzug gebracht. Versuchsdaten in Tabelle 6.

Tabelle 6.

Angewendet				Oxydationszeit	Verbrauch an 0,01 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung
0,1 m $CuSO_4$-Lösung ml	halbkonz. H_2SO_4 ml	n $Na_2S_2O_3$-Lösung ml	0,5 m SeO_2-Lösung ml	min	ml
10	1	10	10	15	4,50
10	5	10	10	5	0,20
10	10	10	10	5	0,00
10	20	10	10	5	0,00
10	40	10	10	5	0,00
10	80	10	10	5	Braunfärbung nicht titrierbar

In diesen Versuchen wird $Cu^{\cdot\cdot}$-Ion unter Reduktion zunächst vollständig in den Thiosulfato-Cu(I)-Komplex übergeführt. Die Lösung wird durch den Zusatz von Thiosulfat völlig entfärbt. Nach Einbringen der selenigen Säure tritt wieder Blaufärbung durch Cu(II)-Salz auf. Die Titration ergibt dann den verbliebenen, durch selenige Säure nicht oxydierten Komplex. Die Oxydation ist bei Anwesenheit von 1 ml halbkonz. Schwefelsäure auf 200 ml nach 15 min noch nicht beendet; bei Anwesenheit von 5 ml Säure ist sie schon nach 5 min fast vollständig, bei den höheren Säurekonzentrationen vollständig. In Gegenwart von 80 ml Säure zersetzt sich der Komplex unter Ausscheidung von Cu_2S. Auf diese Oxydationsversuche stützt sich die Arbeitsvorschrift 3 zur Bestimmung von Eisen.

Arbeitsvorschrift 3. Man versetzt die Eisen(III)-sulfatlösung mit 10 ml 0,1 m $CuSO_4$-Lösung und 20 ml halbkonz. Schwefelsäure, verdünnt auf 200 ml und kühlt unter der Wasserleitung. Hierauf fügt man 10 ml n $Na_2S_2O_3$-Lösung auf einmal unter kurzem, aber kräftigem Umschwenken zu und versetzt unmittelbar danach mit 10 ml 0,5 m SeO_2-Lösung. Nach 5 min fügt man 2 Tropfen 0,01 n Ferroinlösung zu und titriert mit 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung.

Beleganalysen: Nach der Arbeitsvorschrift 3 wurden die Analysen der Tab. 7 ausgeführt. Temperatur der Lösungen 16° C. Die Werte sind innerhalb

Tabelle 7.

Angewendet	$FeNH_4(SO_4)_2$-Lösung ml:	1	5	10	25	40
Verbraucht	0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung ml :	1,03	5,09	10,15	25,39	40,51
Berechnet		1,01	5,08	10,15	25,39	40,62

der Ablesefehler genau, jedoch werden größere Eisenmengen (siehe den letzten Versuch in Tab. 7) zu niedrig gefunden. Um auch diese richtig zu bestimmen, säuert man das Eisen-Kupfersalzgemisch mit 40 ml halbkonz. Schwefelsäure an und verdünnt auf 400 ml. Im übrigen bleibt die Vorschrift unverändert. Man fand so für 40 ml der Eisenalaunlösung in 2 Versuchen den Verbrauch von 40,62 und 40,60 ml 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung.

Die in der Arbeitsvorschrift 3 für die Zerstörungsreaktion vorgesehene Dauer von 5 min ist eine optimale; sie soll nicht überschritten werden. Der Einfluß zu langer Oxydationszeit bei hoher Schwefelsäurekonzentration geht aus den Versuchen der Tab. 8 hervor, die mit je 40 ml der Eisenalaunlösung gemäß Arbeitsvorschrift 3, jedoch mit wechselnder Schwefelsäurekonzentration, wechselnder Kupfersalzkonzentration und verschiedenen Oxydationszeiten angesetzt wurden. Temperatur der Lösungen 16° C. Die zu *niedrigen* Ergebnisse bei einem Schwefelsäuregehalt von 10, 20 und 40 ml halbkonz. Säure auf 200 ml nach 10 und 15 min Oxydationsdauer sind wohl so zu deuten, daß das weit links liegende Gleichgewicht

$$Fe^{\cdot\cdot} + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftharpoons Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Cu^{\cdot}$$

durch Schwefelsäure etwas nach rechts verschoben wird, wobei $Cu^{\cdot}$ der Oxydation durch Luft unterliegt. Die Teilnahme von seleniger Säure an der Oxydation von $Cu^{\cdot}$ ist hier nicht wahrscheinlich, weil sich kein Selen ausscheidet, selbst wenn man die Oxydationsdauer auf Stunden ausdehnt. Ausgeschiedenes Selen würde

auch erfahrungsgemäß nicht nachträglich in schon fertig gebildetes Tetrathionat eingebaut. In *schwach schwefelsaurer Lösung* zeigen sich dagegen die Titrationsergebnisse *unabhängig* von der *Oxydationsdauer* mit seleniger Säure. Ob man bei Anwendung von 5 ml halbkonz. Schwefelsäure 10 min oder 1 Std oxydiert, ändert nichts an der Genauigkeit der Ergebnisse. Auch die Veränderung der Kupfersalzkonzentration ist ohne Einfluß, was übrigens auch für die stark sauren Lösungen gilt. Die Versuche in schwach schwefelsaurer Lösung leiten zu der Arbeitsvorschrift 4 über.

Tabelle 8.

Zu 40 ml $FeNH_4(SO_4)_2$-Lösung gefügt		Verdünnt auf	Dauer der Oxydation mit SeO_2	Verbrauch an 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung	
halbkonz. H_2SO_4 ml	0,1 m $CuSO_4$-Lösung ml		min	Gefunden	Berechnet
40	10		3	40,62	
40	10		15	40,40	
20	10		15	40,47	
20	5		10	40,47	
20	10		10	40,47	
20	20		10	40,47	
20	40		10	40,47	
10	10		15	40,55	
5	10	200	15	40,62	40,62
5	10		10	40,62	
5	10		30	40.62	
5	10		45	40,62	
5	10		60	40,62	
5	5		15	40,62	
5	10		15	40,62	
5	20		15	40,62	
5	40		15	40,62	
2	10		30	40,62	

Arbeitsvorschrift 4. Man versetzt die Eisen(III)-sulfatlösung mit 5—10 ml 0,1 m $CuSO_4$-Lösung und mit 2—5 ml halbkonz. oder 7 bis 17,5 ml 5 n Schwefelsäure, verdünnt auf 200 ml und kühlt unter der Wasserleitung ab. Hierauf fügt man 10 ml n $Na_2S_2O_3$-Lösung auf einmal unter kurzem aber kräftigem Umschwenken zu und versetzt unmittelbar danach mit 10 ml 0,5 m SeO_2-Lösung. Nach 30 min fügt man 2 Tropfen 0,01 n Ferroinlösung zu und titriert mit 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung. Hat man mit 5 ml halbkonz. Schwefelsäure angesäuert, so kann man schon nach 10—15 min titrieren.

Beleganalysen nach Arbeitsvorschrift 4 enthält die Tab. 9. Die Eisenlösung wurde immer mit 17,5 ml 5 n Schwefelsäure angesäuert. Die Titration erfolgte 15 min nach Zusatz der selenigen Säure. Temperatur der Lösungen 16° C. Die Genauigkeit der Ergebnisse läßt nichts zu wünschen übrig.

Kakothelin als Indicator für die beendete Oxydation des Thiosulfato-Cu(I)-Komplexes. Die Schnellbestimmung des Eisens nach Arbeits-

vorschrift 3 befriedigt insofern nicht, als man bei Anwesenheit größerer, aber unbekannter Kupfermengen, neben denen gegebenenfalls Eisen rasch ermittelt werden soll, die optimale Oxydationszeit nicht kennt. Wir haben nun gefunden, daß sich die beendete Oxydation des Thiosulfato-Cu(I)-Komplexes mit Hilfe von Kakothelin als Indicator unter geeigneten Bedingungen erkennen läßt. Dies zeigen die folgenden *Oxydationsversuche*, die in Tabelle 10 zusammengestellt sind.

Tabelle 9.

Angewendet		Verbrauch an 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung	
$FeNH_4(SO_4)_2$-Lösung ml	0,1 m $CuSO_4$-Lösung ml	Gefunden ml	Berechnet ml
		1,01	
1	5	1,02	1,01
1	10	5,08	1,01
5	5	5,08	5,08
5	10	10,16	5,08
10	5	10,15	10,15
10	10	25,39	10,15
25	5	25,39	25,39
25	10	40,62	25,39
40	5	40,61	40,62
40	10		40,62

Man versetzte 0,1 m $CuSO_4$-Lösung mit 1 ml einer 1%igen wäßrigen Kakothelinlösung und halbkonz. Schwefelsäure, verdünnte auf 45,5, bzw. 100 oder 200 ml und kühlte auf 16° C ab. Dann reduzierte man mit n $Na_2S_2O_3$-Lösung, fügte unmittelbar danach überschüssige selenige Säure zu und wartete die Umfärbung der rotviolett gewordenen Lösung nach Hellgrün ab. Hierauf versetzte man mit 5 ml 0,2 m Eisenalaunlösung, 2 Tropfen 0,01 n Ferroinlösung und nötigenfalls noch mit halbkonz. Schwefelsäure und titrierte mit 0,01 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung. 0,08 ml wurden als Indicatorkorrektur in Abzug gebracht.

Die verbrauchte Cerlösung entspricht der im Zeitpunkt der Umfärbung nicht oxydierten Menge des Thiosulfato-Cu(I)-Komplexes. Ihr Betrag nimmt mit sinkendem Reaktionsvolumen und mit steigender Acidität ab. Die Abnahme bis auf den Wert 0, die bedeutet, daß die Umfärbung mit der beendeten Oxydation des Thiosulfato-Cu(I)-Komplexes zusammenfällt, ist darum bei kleinem Volumen (unter 50 ml) und gleichzeitig hoher Schwefelsäurekonzentration zu erwarten. Nun ist das Arbeiten bei kleinen Volumen unpraktisch und man wählt für die Zwecke der Analyse besser ein größeres Volumen z. B. 200 ml (vor der Reduktion mit $Na_2S_2O_3$). Nach Tabelle 10 sind in diesem Volumen bei einem Gehalt von 5—40 ml halbkonz. Schwefelsäure im Zeitpunkt der Umfärbung nur noch sehr geringe Mengen des Thiosulfato-Cu(I)-Komplexes unoxydiert, nämlich soviel, als 0,16—0,05 ml 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung äquivalent sind. Kurze Zeit nach der Umfärbung ist dann die Oxydation des Komplexes vollständig.

Tabelle 10.

Angewendet					Reaktionsvolumen	Umfärbungszeit		Verbrauch an 0,01 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung
0,1 m $CuSO_4$-Lösung	halbkonz. H_2SO_4	H_2O	n $Na_2S_2O_3$-Lösung	0,5 m SeO_2-Lösung				
ml	ml	ml	ml	ml	ml	min	sec	ml
2	2,5	39,5	2	3	50	1	30	0,31
2	5	39,5	2	3	50	1	—	0,20
10	1	69	10	10	120	4	30	6,82
10	5	64	10	10	120	1	10	0,81
10	10	59	10	10	120	1	02	0,65
10	20	49	10	10	120	—	42	0,40
10	40	29	10	10	120	Braunfärbg.		Nicht titrierbar
10	1	169	10	10	220	10	—	12,00
10	5	164	10	10	220	4	—	1,63
10	10	159	10	10	220	2	—	1,25
10	20	149	10	10	220	1	45	0,82
10	40	129	10	10	220	1	30	0,51

Arbeitsvorschrift 5. Auf Grund der bisherigen Versuchsergebnisse läßt sich die folgende Vorschrift zur Bestimmung von Eisen in Gegenwart unbekannter größerer Kupfermengen geben. Man versetzt die kupferhaltige Eisen(III)-sulfatlösung mit 1 ml einer 1%igen wäßrigen Kakothelinlösung und 20 ml halbkonz. Schwefelsäure, verdünnt auf 200 ml und kühlt auf etwa 16° C ab. Nun fügt man 10 ml n Thiosulfatlösung unter kurzem, kräftigem Umschwenken hinzu und versetzt unmittelbar danach mit 10 ml 0,5 m SeO_2-Lösung. Nach Verschwinden der Violettfärbung gießt man sofort 600 ml Wasser und noch 15 ml SeO_2-Lösung zu, mischt gut durch und läßt 5 min stehen. Dann versetzt man mit 2 Tropfen 0,01 n Ferroinlösung und titriert mit 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung. Um an Reagenzien zu sparen, kann man alle in der Vorschrift geforderten ml-Zahlen auf die Hälfte herabsetzen. Bis 0,25 g Eisen sind dann noch gut bestimmbar.

Die Arbeitsvorschrift 5 vereinigt die Vorteile der Vorschrift 3 mit denjenigen der Vorschrift 4, nämlich rasche Zerstörungsreaktion in stark saurer Lösung und Titration in mäßig saurer Lösung, in der keine Reoxydation von $Fe^{\cdot\cdot}$ durch Luft stattfindet. Die Wartezeit von 5 min ist keine optimale, sie könnte nach Belieben bis zu 1 Std ausgedehnt werden.

Tabelle 11.

Angewendet	$FeNH_4(SO_4)_2$-Lös. ml:	5	25	40	5	25	40
	0,1 m $CuSO_4$-Lös. ml:	10	10	10	40	40	40
Verbraucht	0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lös. ml:	5,10	20,39	40,61	5,09	25,39	40,62
Berechnet		5,08	25,39	40,62	5,08	25,39	40,62

Beleganalysen gemäß Arbeitsvorschrift 5 sind in Tab. 11 zusammengestellt. Die Ergebnisse sind genau.

Anhang. Mechanismus der Kakothelinreaktion.

Die Reduktion von Kakothelin zum violetten Farbkörper erfolgt unter den Versuchsbedingungen der Tabelle 10 nicht schon bei Zusatz von Thiosulfat, sondern setzt erst bei Einbringen der selenigen Säure und zwar schlagartig ein. Offenbar handelt es sich um die schon von R. Lang[5] beschriebene, durch selenige Säure induzierte Reduktion von Kakothelin, die man durch das Reaktionsschema:

$$2\,[Cu_2\,(S_2O_3)_2]'' + SeO_3'' + 6\,H^{\cdot} = 4\,Cu^{\cdot} + S_4O_6'' + S_4SeO_6'' + 3\,H_2O \qquad (10)$$

$$4\,Cu^{\cdot} + 2 \quad \begin{matrix} O= \\ O= \end{matrix} \!\!\langle\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)\rangle\!\!= + 4\,H^{\cdot} = 4\,Cu^{\cdot\cdot} + 2 \quad \begin{matrix} HO- \\ HO- \end{matrix} \!\!\langle\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)\rangle \qquad (11)$$

deuten kann. Teilreaktion (11) bedingt die Violettfärbung. Die Umfärbung nach Hellgrün* tritt infolge der Reoxydation des Indicatorvioletts zu Kakothelin durch im Überschuß vorhandene selenige Säure gemaß:

$$2 \quad \begin{matrix} HO- \\ HO- \end{matrix} \!\!\langle\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)\rangle + SeO_3'' + 2\,H^{\cdot} = Se + 2 \quad \begin{matrix} O= \\ O= \end{matrix} \!\!\langle\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)\rangle + 3\,H_2O \qquad (12)$$

ein. Selenausscheidung findet jedoch nicht statt. Das elementare Selen wird wahrscheinlich bei dem nebenher stattfindenden Vorgang (10) in das entstehende Tetrathionat eingebaut. Die Gleichung:

$$Se + S_4O_6'' = S_4SeO_6'' \qquad (13)$$

hat nur bedingte Gültigkeit, denn fertig gebildetes Tetrathionat baut kein Selen mehr ein. Die Summe der Gleichungen (10), (11), (12) und (13) ergibt den Bruttovorgang (9).

Das Wechselspiel dieser Teilreaktionen wäre zur Indication des Oxydationsendes nicht geeignet, wenn das Verhältnis ihrer Geschwindigkeiten ungünstig wäre. Die Reaktionen (10) und (12) sind nun Zeitreaktionen, wogegen Reaktion (11) augenblicklich abläuft. Damit erklärt es sich, daß die Violettfärbung fast über die ganze Zeit des Oxydationsvorganges vorhält. Der Umfang von Reaktion (11) wird aber auch von dem Geschwindigkeitsverhältnis der beiden Konkurrenzreaktionen (10) und (12) abhängen. Wie aus der Formulierung dieser Vorgänge zu schließen ist, wird Reaktion (10) durch $H^{\cdot}$-Ion weit mehr begünstigt als Reaktion (12). Darum tritt mit wachsender Acidität Reaktion (10) und mit ihr die Folgereaktion (11) immer mehr in den Vordergrund, was so viel bedeutet, daß bei steigender Säurekonzentration der Zeitpunkt der Umfärbung immer mehr an das Ende des gesamten Oxydationsvorganges rückt. Durch beliebige Erhöhung der

* Mischfarbe aus dem Gelb von Kakothelin und dem Blau von Cu(II)-Salz.

Acidität ist es aber nicht zu erreichen, daß Umfärbung und Oxydationsende zeitlich zusammenfallen. Denn oberhalb einer gewissen Schwefelsäurekonzentration zersetzt sich der Thiosulfato-Cu(I)-Komplex unter Ausscheidung von Cu_2S. Soll die Umfärbung das Oxydationsende genau anzeigen, dann muß als zweite Bedingung ein kleines Reaktionsvolumen hinzukommen. Die Abhängigkeit vom Volumen erklärt sich aus der verhältnismäßig geringen Konzentrationsempfindlichkeit, die sich aus dem Wechselspiel der Teilreaktionen für den Gesamtvorgang ergibt. In der Arbeitsvorschrift 5 beschränkt man sich aus praktischen Gründen darauf, lediglich durch hohe Schwefelsäurekonzentration den Zeitpunkt der Umfärbung möglichst nahe an das Ende der Zerstörungsreaktion zu bringen.

In einer folgenden Mitteilung soll der Einfluß von Fremdstoffen auf die neue Eisenbestimmung in ihren verschiedenen Ausführungsarten behandelt werden.

Literatur.

[1] Mika, J.: Z. Elektrochem. **34**, 84 (1928); vgl. diese Z. **76**, 376 (1929). — [2] Holluta, J., u. A. Martini: Z. anorg. u. allg. Chem. **140**, 223 (1924); **141**, 23, 380 (1924); **144**, 321 (1925). — [3] Euler, H.: Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 1707 (1904). — [4] Brintzinger, H., u. W. Eckardt: Z. anorg. u. allg. Chem. **227**, 107 (1936). — [5] Lang, R.: diese Z. **128**, 167 (1948). — [6] Norris, J. F., u. H. Fay: Amer. Chem. J. **23**, 119 (1900); vgl. diese Z. **50**, 510 (1911). — [7] Keller, E.: J. Amer. Chem. Soc. **19**, 771 (1897). — [8] Teuber, M. J.: Z. angew. Chem. **62**, 337 (1950). — [9] Oudemans, A. C.: diese Z. **6**, 129 (1867).

Prof. Dr. R. Lang, Waiblingen, Römerweg 10.

Aus der Anorg.-analytischen Abteilung des Chem. Institutes der Universität Mainz.

Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums 22*.

Über die Trennung des Rheniums von den Elementen der Schwefelwasserstoffgruppe.

2. Teil: Trennung von As, Sb, Sn, Au, Mo, Ge, Se, Te.

Von

Wilhelm Geilmann und Helmut Bode.

(Eingegangen am 9. Februar 1951.)

Die Abtrennung des Rheniums von den „Sauren Sulfiden" durch Destillation aus halogenwasserstoffsauren Lösungen unter den verschiedensten Bedingungen führt nicht zum Erfolg[1]. Dagegen ermöglicht die Wasserdampfdestillation aus schwefelsaurer Lösung seine Abtrennung

* 21. Mitteilung: diese Z. **132**, 250 (1951).

von Sn, Ge, Te, Au, die fast restlos zurückbleiben, während Mo und Sb nur in untergeordneter Menge im Destillat auftreten.

Völlig unbrauchbar ist die Ausnutzung der Sulfosalzbildung zur Trennung, da je nach den Versuchsbedingungen mehr oder weniger Rhenium, oft alles, mit in die sulfalkalische Lösung übergeht. Bei der sulfalkalischen Schmelze kommt es zur teilweisen Bildung eines schwer angreifbaren Natrium-Rhenium-Sulfids[2].

1. Die Trennung des Rheniums von Arsen.

a) Fällung des Arsens als $NH_4MgAsO_4 \cdot 6H_2O$.

Die das Rhenium als Re(VII), das Arsen als As(V) enthaltende Lösung wird gegen Methylorange eben angesäuert* und das Arsen durch Zugabe einer entsprechenden Menge einer ammoniakalischen Magnesialösung gefällt**. Nach vollendeter Fällung fügt man je 100 ml Fällungsvolumen 10 ml konz. NH_3 zu und läßt über Nacht stehen. Man filtriert durch ein Papierfilter, wäscht unter Dekantieren mit einer 2%igen NH_3-Lösung und löst den Niederschlag mit 10 ml HNO_3 (1 + 3) heiß vom Filter in das Fällungsgefäß. Durch Zusatz einer chloridhaltigen ammoniakalischen Magnesiamischung wird neu gefällt und schließlich als Pyroarsenat zur Wägung gebracht.

Filtrat und Waschwasser der ersten Fällung werden eingeengt und das NH_3 verdampft. Dann erfolgt die colorimetrische oder gravimetrische Rheniumbestimmung.

Tabelle 1. *Trennung Arsen-Rhenium.*
Abtrennung des Arsens als $Mg\,NH_4\,AsO_4 \cdot 6\,H_2O$.

Angewandt		Gefunden	
As	Re	As	Re
50,5 mg	50 μg	50,6 mg	49,0 μg
50,5 „	50 „	50,5 „	50,5 „
101,0 „	50 „	101,2 „	49,5 „
101,0 „	50 „	100,7 „	50,0 „
101,0 „	50 „	100,8 „	49,5 „
202,0 „	50 „	202,2 „	48,0 „
348,3 „	5,0 mg	349,3 „	4,99 mg
502,8 „	5,0 „	503,5 „	4,99 „

b) Bestimmung des Rheniums ohne Abtrennung des Arsens.

Die Fällung des Rheniums sowohl mit Nitron als auch mit Tetraphenylarsonium wird durch die Anwesenheit von Arsen nicht gestört. So waren

* Wenn die Re-Bestimmung mit Nitron erfolgen soll, wird mit H_2SO_4, sonst mit HCl angesäuert.

** Soll die Fällung des Re im Filtrat mit Nitron erfolgen, so wird eine sulfathaltige Magnesiamischung verwandt: 6 g $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ + 12 g $(NH_4)_2SO_4$ + 35 ml konz. NH_3 ad 100 ml.

Für die colorimetrische Bestimmung des Re oder die Fällung mit Tetraphenylarsoniumchlorid wird die übliche Magnesiamischung herangezogen: 5 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ + 10 g NH_4Cl + 35 ml NH_3 konz. ad 100 ml.

0,5—1,0 mg Arsen als As(III) oder As(V) ohne Einfluß auf die Bestimmung von 5,0 mg Re nach beiden Verfahren, ebenso wird die colorimetrische Bestimmung des Rheniums nicht gestört.

2. Die Trennung des Rheniums von Antimon.

a) Fällung des Rheniums aus stark saurer Lösung mit H_2S.

Die Abscheidung des Rheniums erfolgt aus 7,5 n-Salzsäure nach der für die Sulfidfällung des Rheniums beim Blei gegebenen Vorschrift. Das durch ein Asbestpolster abgesaugte Re_2S_7 wird mit 7,5 n Salzsäure gewaschen, die mit H_2S gesättigt wurde.

Tabelle 2. *Trennung Antimon-Rhenium. Sulfidfällung des Rheniums.*

Angewandt		Gefunden	
Sb	Re	Sb	Re
50,0 mg	50 μg	49,8 mg	49,0 μg
73,2 „	50 „	72,6 „	48,5 „
73,2 „	50 „	73,1 „	51,0 „
250,8 „	50 „	—	50,5 „
522,0 „	50 „	—	51,5 „
50,0 „	5,0 mg	50,0 „	5,06 mg
50,0 „	5,0 „	50,3 „	4,90 „
73,2 „	5,0 „	73,1 „	4,96 „
100,2 „	5,0 „	100,1 „	5,03 „

Zur Abscheidung des Antimons wird das Filtrat verdünnt, bis es etwa 1 n salzsauer ist oder durch Alkalizusatz abgestumpft und durch nochmaliges Einleiten von H_2S die Fällung vervollständigt.

Bei der Ausfällung geringer Mengen Rhenium ist ein Zusatz von etwas AS_2O_3 als Spurenfänger erforderlich.

Wird die Säurekonzentration höher als 8 n, so fällt Re nicht mehr quantitativ, sinkt sie auf 7 n, so kann bereits ein Mitfällen von Sb eintreten.

b) Fällung des Antimons mit Thionalid[3].

Die Fällung erfolgt aus 2 n salzsaurer oder tartrat- und KCN-haltiger Lösung analog der Fällung des Pb.

Tabelle 3. *Trennung Antimon-Rhenium. Trennung mit Thionalid.*

Angewandt		Gefunden	
Sb	Re	Sb	Re
10,0 mg	50 μg	10,1 mg	49,5 μg
10,0 „	50 „	10,3 „	49,0 „
15,0 „	50 „	15,1 „	50,5 „
5,0 „	5,0 mg	5,2 „	4,96 mg
10,0 „	5,0 „	10,2 „	4,96 „

c) Bestimmung des Rheniums ohne Abtrennung des Antimons.

Die colorimetrische Bestimmung des Rheniums wird durch Sb nicht gestört. Soll eine gravimetrische Bestimmung des Rheniums neben nicht mehr als etwa 1 g Sb durchgeführt werden, so kann man die Bildung von Na-Antimonat beim Lösen der gemeinsam gefällten Sulfide umgehen,

Tabelle 4. *Trennung Antimon-Rhenium. Re-Fällung neben Sb.*

Angewandt		Gefunden
Sb	Re	Re
68,1 mg	5,0 mg	4,96 mg*
204,3 „	5,0 „	4,93 „ *
136,2 „	5,0 „	5,00 „ **
345,0 „	5,0 „	5,03 „ **

* Mit Nitron bestimmt.
** Mit Tetraphenylarsoniumchlorid bestimmt.

wenn an Stelle von NaOH KOH verwendet wird. K-Antimonat ist leicht löslich, und auch die Löslichkeit von $KReO_4$ ist immerhin noch so beträchtlich, daß im allgemeinen Störungen durch Ausfallen von $KReO_4$ nicht zu befürchten sind. Vor dem Ansäuern der so erhaltenen Lösungen setzt man eine der vorhandenen Sb-Menge entsprechende Menge Weinsäure zu, um Hydrolyse des Antimons auszuschließen. Rhenium ist dann sowohl mittels Nitron als auch mittels Tetraphenylarsoniumchlorid zu bestimmen. Bei Lösungen, die größere Mengen an Sb und Weinsäure enthalten, ist zur quantitativen Abscheidung des Nitronperrhenats intensives Rühren notwendig. Anscheinend ist hier die Tendenz zur Bildung übersättigter Lösungen besonders groß. Kommt es beim Weinsäurezusatz zur Ausscheidung von K-Bitartrat, so läßt man es auskrystallisieren und filtriert ab. In der danach etwas verdünnten Lösung wird Re gefällt. Bei der Fällung des Rheniums mit Tetraphenylarsoniumchlorid ist ein Weinsäurezusatz nicht zu entbehren, da sich sonst eine schwer lösliche Verbindung der Base mit Chlorokomplexen des Sb bildet.

3. Die Trennung des Rheniums von Zinn.

a) Fällung des Zinns durch Hydrolyse.

Die Fällung von Sn mit NH_3 oder Na- bzw. NH_4-acetat ergibt Re-freie Niederschläge. Vorzuziehen ist die Fällung mit Acetat, da der so erhaltene Niederschlag sich besser filtrieren und auswaschen läßt*.

Arbeitsvorschrift: Die salzsaure Lösung, die Rhenium als Re(VII) und Zinn als Sn(IV) enthält, wird mit NH_3 neutralisiert, bis der entstehende Niederschlag sich beim Umschwenken eben wieder löst. Dann wird zum Sieden erhitzt und 2 g

* Bei Gegenwart größerer Re-Mengen kann eine Re-haltige Zinnsäure fallen, die durch Umfällen von Re zu befreien ist.

Na- oder NH_4acetat gelöst in so viel siedendem Wasser zugegeben, daß das Gesamtvolumen der Flüssigkeit je 100 mg Sn etwa 150—200 ml beträgt. Nach kurzem Stehen auf siedendem Wasserbad setzt sich der Niederschlag gut ab. Man filtriert, wäscht, am besten unter Dekantieren, mit 50—100 ml heißem Wasser aus und verglüht zu SnO_2. Zur colorimetrischen Re-Bestimmung werden Filtrat und Waschwasser eingeengt; vor dem Anstellen der Farbreaktion wird das Doppelte der sonst erforderlichen HCl-Menge zugegeben, um die Pufferwirkung des Na-acetats auszugleichen. Bei der gravimetrischen Bestimmung wird, wenn nur wenig Chloride vorhanden sind, im eingeengten Filtrat ohne weiteres mit Nitron gefällt, andernfalls wird eine Druckfällung des Rheniums mit H_2S eingeschaltet. Die Bestimmung des Rheniums mit Tetraphenylarsonium kann in beiden Fällen im eingeengten Filtrat direkt vorgenommen werden.

Tabelle 5. *Trennung Zinn-Rhenium. Hydrolytische Abtrennung des Zinns.*

Angewandt		Gefunden	
Sn	Re	Sn	Re
89,7 mg	50 μg	89,9 mg	52,0 μg
89,7 „	50 „	89,5 „	48,0 „
90,4 „	50 „	90,4 „	50,0 „
180,8 „	50 „	180,5 „	50,0 „
180,8 „	50 „	179,4 „	52,5 „
279,1 „	50 „	279,5 „	48,0 „
279,1 „	50 „	279,3 „	51,0 „
104,6 „	5,0 mg	104,5 „	5,00 mg
209,2 „	5,0 „	—	4,93 „

b) Fällung des Zinns mit Kupferron[4, 5, 6].

Durch Fällung des Sn mit Kupferron wird dieses gleichzeitig von Sb(V) und As getrennt[5, 6].

Arbeitsvorschrift: Die salz- oder schwefelsaure Lösung, die je 100 ml 0,6 g Sn enthalten soll, wird mit NH_3 neutralisiert, bis der entstehende Niederschlag sich beim Umschwenken eben wieder löst. Dann wird durch Zugeben einer 5%igen wäßrigen Lösung von Kupferron in geringem Überschuß in der Kälte gefällt. Nach dem Absitzen wird der Niederschlag durch ein Weißbandfilter filtriert und mit 0,05%iger Kupferronlösung gewaschen. Das Filtrat wird zur colorimetrischen Bestimmung des Rheniums auf dem Wasserbad mit NaOH und H_2O_2 zur Trockne

Tabelle 6. *Trennung Zinn-Rhenium. Trennung durch Kupferron.*

Angewandt		Gefunden	
Sn	Re	Sn	Re
45,0 mg	50 μg	44,9 mg	51,5 μg
45,0 „	50 „	45,1 „	52,0 „
45,0 „	50 „	45,1 „	52,5 „
90,0 „	50 „	90,2 „	50,5 „

gebracht. Fehlt H_2O_2, so werden infolge Reduktion des Rheniums durch Zersetzungsprodukte des organischen Fällungsmittels zu niedrige Werte für Re gefunden. Der in alkalischem Medium stark gelb gefärbte Rückstand wird beim Ansäuern fast

farblos. Vor dem Zusatz von Salzsäure, KSCN und $SnCl_2$ wird die mit Salzsäure neutralisierte Lösung zweimal mit Äther extrahiert, wodurch gefärbte Zersetzungsprodukte des Kupferrons beseitigt werden. In der nach dem Ausäthern völlig farblosen Lösung wird Re wie üblich bestimmt.

c) Fällung des Rheniums aus stark saurer Lösung als Sulfid.

Da die Beständigkeit des Sn(II)- und Sn(IV)-Sulfids gegenüber Salzsäure geringer ist als diejenige des Sb-Sulfids[7, 8], läßt sich schon beim Arbeiten in 6 n salzsaurer Lösung eine einwandfreie Trennung erzielen. Im übrigen wird so verfahren, wie bei Blei. Vor Durchführung der Fällung muß dafür gesorgt werden, daß Rhenium als Re(VII) und Zinn als Sn(IV) vorliegen. Niedere Wertigkeitsstufen des Rheniums werden bei den hier angegebenen hohen Säurekonzentrationen nicht mehr quantitativ gefällt[9], wobei auch der Versuch, das Rhenium niederer Wertigkeitsstufen aus 6 n Salzsäure mit H_2S unter Druck zu fällen, nicht zu dessen quantitativer Abscheidung führte.

Versuche, die von Clarke[10] und Henz[11] für die Trennung Sb-Sn angegebene Methode auf die Trennung des Rheniums von Sn anzuwenden, scheiterten, da Re aus oxalsaurer Lösung auch bei Anwendung der Druckfällung nicht quantitativ gefällt wird.

d) Bestimmung des Rheniums ohne Abtrennung des Zinns.

Während die Anwesenheit von Zinn die colorimetrische Bestimmung des Rheniums nicht stört, wenn es nicht als Sn(II) vorliegt, so muß es doch vor der gravimetrischen Bestimmung des Rheniums abgetrennt werden. Sn(IV) als solches bedingt zwar keine Störung der Nitronfällung, doch muß wegen der Neigung des Zinns zur Hydrolyse die Cl'-Konzentration so hoch gehalten werden, daß die Gefahr der Gelbildung beim Zusatz von Nitron besteht. Tetraphenylarsoniumchlorid bildet mit Sn bei Anwesenheit von Chloriden einen schwerlöslichen Niederschlag.

4. Die Trennung des Rheniums von Gold.

a) Fällung des Goldes mit SO_2.[12]

Arbeitsvorschrift: Die von Nitraten freie Lösung, die das Gold als Au (III) und das Rhenium als Re (VII) enthält und etwa 0,5 n salzsauer ist, wird je 50 ml Lösung mit 10 ml einer gesättigten Lösung von SO_2 versetzt und 1 Std lang, mit einem Uhrglas bedeckt, auf siedendem Wasserbad erwärmt. Dann werden erneut 5 ml gesättigte SO_2-Lösung zugegeben. Man läßt auf Zimmertemperatur abkühlen und filtriert durch ein Blaubandfilter, das mit Filterbrei gedichtet wurde. Gewaschen wird mit heißer verdünnter Salzsäure (1 : 99). Der Niederschlag wird verglüht und als Au gewogen. Aus dem Filtrat wird das noch vorhandene SO_2 verkocht. Die colorimetrische Bestimmung kleiner Rheniummengen kann dann ohne weiteres vorgenommen werden, wenn nicht das Volumen der vorliegenden Flüssigkeit ein Einengen notwendig macht. In diesem Fall neutralisiert man nach Verkochen des Schwefeldioxyds die Lösung mit NaOH, um Verluste an Re durch Verflüchtigung zu vermeiden. Wird SO_2 nicht restlos beseitigt, so erhält man anch

Zusatz von $SnCl_2$ bei der Anstellung der Farbreaktion eine durch ausfallendes SnS getrübte Lösung*. Ist man sich nicht sicher, ob die letzten Reste SO_2 vertrieben sind, so kann man sich leicht durch Zugabe eines Tropfens Bromwasser davon überzeugen, der der Lösung eine schwach gelbliche Färbung erteilen muß. Diese geringe Menge Brom ist auf die colorimetrische Bestimmung des Rheniums ohne Einfluß, da sie durch den großen $SnCl_2$-Überschuß sofort reduziert wird.

Tabelle 7. *Trennung Gold-Rhenium. Trennung mit SO_2.*

Angewandt		Gefunden	
An	Re	An	Re
8,5 mg	50 μg	8,6 mg	52,0 μg
8,5 „	50 „	8,5 „	51,5 „
11,5 „	50 „	11,6 „	49,0 „
11,5 „	50 „	11,4 „	50,5 „
23,0 „	50 „	23,0 „	51,0 „
11,5 „	5,0 mg	11,5 „	5,03 mg
11,5 „	5,0 „	11,4 „	5,03 „

Soll Re im Filtrat der Fällung des Goldes gravimetrisch bestimmt werden, so ist dies nach entsprechendem Einengen bei alkalischer Reaktion ohne weiteres möglich, wenn Tetraphenylarsonium als Fällungsreagens verwendet wird. Soll die Fällung des Rheniums mit Nitron durchgeführt werden, so ist eine H_2S-Fällung einzuschalten, da bei dem erforderlichen Einengen des Filtrates von der Au-Fällung die Cl'-Konzentration zu hoch wird.

b) Fällung des Goldes mit Hydrochinon[13].

Diese von Beamish und Mitarbetern zur Trennung des Goldes von Platin empfohlene Methode gestattet auch die Trennung des Goldes von Rhenium.

Arbeitsvorschrift: Die etwa 1,2 n salzsaure Lösung von etwa 25 ml, die Gold als Au (III) und Rhenium als Re (VII) enthält, wird je 25 mg Au mit 3 ml einer 5%igen wäßrigen Lösung von Hydrochinon versetzt. Dann erhitzt man zum Sieden und nimmt nach 20 min von der Heizplatte. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur, was durch Einstellen in kaltes Wasser beschleunigt werden kann, wird durch ein mit Filterschleim gedichtetes Blaubandfilter filtriert und mit heißer verdünnter Salzsäure gewaschen. Der Niederschlag wird verglüht und als Au ausgewogen. Die direkte Bestimmung des Rheniums im Filtrat ist nicht möglich, da sowohl bei der colorimetrischen, als auch bei der gravimetrischen Bestimmung braun gefärbte Zersetzungsprodukte des Hydrochinons stören. Man muß mit H_2S das Re fällen und anschließend bestimmen**.

* Siehe den entsprechenden Hinweis bei der Abtrennung des Cu als CuSCN.

** An Stelle von Hydrochinon kann auch Metol (Monomethyl-p-aminophenolsulfat) angewendet werden (Beamish u. Mitarb. l. c.). Die Verhältnisse liegen ebenso wie bei der Fällung von Au mit Hydrochinon, nur sind die Filtrate hier wesentlich stärker braun gefärbt, und das ausgefallene Au haftet stets zu einem Teil an den Wandungen des Fällungsgefäßes. Aus dem letzten Grund ist dem Hydrochinon der Vorzug zu geben.

Tabelle 8. *Trennung Gold-Rhenium. Au-Fällung mit Hydrochinon.*

Angewandt		Gefunden	
Au	Re	Au	Re
8,5 mg	50 μg	8,4 mg	49,0 μg
8,5 „	50 „	8,6 „	48,5 „
8,5 „	50 „	8,4 „	51,0 „
8,5 „	5,0 mg	8,6 „	5,01 mg
11,5 „	5,0 „	11,5 „	5,03 „

c) Fällung des Goldes mit Oxalsäure[12].

Die Fällung wird in nitratfreier, schwach salzsaurer Lösung in üblicher Weise durchgeführt. Im Filtrat von Au kann die colorimetrische Bestimmung des Rheniums unter Umständen nach entsprechendem Einengen sofort erfolgen. Für eine anschließende gravimetrische Bestimmung ist eine Abtrennung des Oxalats erforderlich, die am einfachsten durch Ausfällen des Rheniums als Sulfid erfolgt. Für die Tetraphenylarsoniumfällung sind Oxalatkonzentrationen bis 0,3 m zulässig, doch macht sich hier schon eine Tendenz zu geringen Überwerten bemerkbar. Nitronoxalat ist schwer löslich.

Tabelle 9. *Trennung Gold-Rhenium. Au-Fällung mit Oxalsäure.*

Angewandt		Gefunden	
Au	Re	Au	Re
11,5 mg	50 μg	11,4 mg	49,0 μg
11,5 „	50 „	11,4 „	51,5 „
11,5 „	50 „	11,6 „	48,5 „
11,5 „	5,0 mg	11,4 „	5,06 mg
11,5 „	5,0 „	11,6 „	4,96 „

d) Fällung des Goldes durch Sulfit-Hydrochinon in alkalischer Lösung.

Dieses von GEILMANN u. WRIGGE[14] zur Trennung des Selens von Ag verwandte Verfahren eignet sich auch zur Trennung des Goldes von Rhenium und hat den Vorteil, daß es auch auf nitrathaltige Lösungen anwendbar ist.

Arbeitsvorschrift: Die mit NaOH fast neutralisierte Lösung wird je 25—30 ml, die bis zu 0,1 g Au enthalten dürfen, mit 12—15 ml des frisch hergestellten Fällungsreagenses versetzt*, zum Sieden erhitzt und etwa 5 min lebhaft gekocht, wobei umgerührt werden muß. Man läßt etwa ½ Std auf siedendem Wasserbad stehen und filtriert durch ein mit Filterschleim gedichtetes Blaubandfilter. Gewaschen wird mit heißem Wasser bis zur neutralen Reaktion des Filtrates. Der Nieder-

* Die nur kurze Zeit haltbare Fällungslösung wird durch Mischen gleicher Volumina einer 20%igen Natronlauge und einer Lösung von 15 g Hydrochinon und 80 g $NaHSO_3 \cdot H_2O$ in 500 ml Wasser bereitet.

schlag wird verglüht und als Au ausgewogen. Aus dem angesäuerten, von überschüssigem SO_2 befreiten Filtrate wird Re durch H_2S ausgefällt und wie üblich weiter verarbeitet.

Tabelle 10. *Trennung Gold-Rhenium. Au-Fällung mit alkalischer Hydrochinon-Sulfitlösung*

Angewandt		Gefunden	
Au	Re	Au	Re
92,5 mg	50 μg	92,4 mg	49,0 μg
92,5 „	50 „	92,5 „	52,5 „
92,5 „	50 „	92,3 „	51,5 „
92,5 „	5,0 mg	—	4,88 mg
92,5 „	5,0 „	92,3 „	5,00 „
92,5 „	5,0 „	92,3 „	4,93 „

Bei der Fällung des Goldes nach der beschriebenen Methode wird Re nicht mit niedergeschlagen, wie die Prüfung eines bei Anwesenheit von 5,0 mg Re gefällten Niederschlags von 92,5 mg Au zeigte.

e) Die Abtrennung des Goldes durch Ausschütteln mit Äther.

Die zur Abtrennung des Goldes vielfach angewandte Extraktion mit Äther ist für die Trennung von Re im allgemeinen weniger zu empfehlen, da unter den für die Extraktion des Goldes aus salzsauren Lösungen günstigen Bedingungen nicht zu vernachlässigende Mengen an Rhenium in den Äther übergehen, sobald dieses als Perrhenat zugegen ist.

f) Bestimmung des Rheniums ohne Abtrennung des Goldes.

Bei Gegenwart von Au ist weder die colorimetrische noch die gravimetrische Bestimmung des Rheniums möglich, da $HAuCl_4$, sowohl mit Nitron als auch mit Tetraphenylarsoniumchlorid schwerlösliche Niederschläge ergibt.

5. Die Trennung des Rheniums von Molybdän.

Über die Trennung Re — Mo ist eine größere Zahl von Veröffentlichungen bekannt[15, 16, 17].

Die oft angewandte Abtrennung des Mo mit 8-Oxychinolin läßt sich für den Zweck der colorimetrischen Bestimmung des Rheniums im Filtrat erheblich vereinfachen, wenn man den Reagensüberschuß und damit gleichzeitig die der Löslichkeit des Mo-Oxinates entsprechende Restmenge an Mo durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln entfernt. Das Verfahren kann auch auf die Abtrennung kleiner Mo-Mengen bis zu einigen mg angewandt werden.

Arbeitsvorschrift: Die Probelösung, die das Rhenium als Re (VII) und das Molybdän als Mo (VI) enthält, wird auf p_H 5—7 eingestellt und mit einem Überschuß einer 5%igen essigsauren 8-Oxychinolinlösung versetzt. Bei größeren Mo-

Mengen wird der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat weiterbehandelt. Bei Mo-Mengen bis zu 5 mg ist das nicht nötig. Man schüttelt mit Chloroform mehrfach aus, bis das Chloroform farblos bleibt. In der wäßrigen Phase kann dann die colorimetrische Bestimmung des Rheniums ohne weiteres erfolgen.

Tabelle 11. *Trennung Molybdän-Rhenium. Oxychinolinfällung und Ausschüttelung des Filtrates.*

Angewandt		Gefunden
Mo	Re	Re
1,0 mg	5 μg	6,0 μg
1,0 „	10 „	10,5 „
1,0 „	15 „	16,5 „
2,0 „	50 „	50,0 „
2,0 „	50 „	48,0 „
5,0 „	50 „	50,5 „
8,0 „	50 „	51,0 „

Die Werte der nebenstehenden Tabelle wurden so erhalten, daß der beim Zusatz des Oxychinolins ausfallende Niederschlag nicht abfiltriert, sondern durch wiederholte Extraktion mit $CHCl_3$ abgetrennt wurde.

6. Die Trennung des Rheniums von Germanium.

a) Fällung des Germaniums als Mg-Germanat[18, 19].

Arbeitsvorschrift: Die gemischten Sulfide werden in Natronlauge und H_2O_2 (phosphatfrei!) gelöst. Nach Verkochen des Wasserstoffperoxyds wird mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert. Man gibt je 100 ml Lösung 20—25 ml 2 m Ammonsulfatlösung und 15—25 ml m $MgSO_4$-Lösung zu, fällt unter Rühren durch langsames Zugeben von konzentriertem Ammoniak (D 0,91), fügt je 100 ml Lösung noch 15—20 ml konz. NH_3 hinzu und kocht kurz auf. Nach 10—12 Std wird durch einen Filtertiegel abgesaugt und mit möglichst wenig verd. NH_3 (1 + 9) gewaschen, bis das Filtrat sulfatfrei abläuft. Nach vorsichtigem Erhitzen wird schließlich bei 1000° C im Schutztiegel geglüht und als Mg_2GeO_4 ausgewogen. Im Filtrat kann nach Verkochen des NH_3-Überschusses und Einengen sowohl die colorimetrische als auch die gravimetrische Bestimmung des Rheniums mit Nitron oder Tetraphenylarsonium erfolgen.

Tabelle 12. *Trennung Germanium-Rhenium. Ge-Fällung als Mg_2GeO_4.*

Angewandt		Gefunden	
Ge	Re	Ge	Re
48,2 mg	50 μg	46,1 mg	51,5 μg
54,0 „	50 „	53,2 „	49,5 „
76,4 „	50 „	76,8 „	49,0 „
22,7 „	5,0 mg	26,6 „	5,03 mg
98,2 „	5,0 „	93,3 „	4,96 „

Die in der Tabelle angegebenen Ge-Werte wurden ohne Umfällen erhalten. Die relativ großen Fehler sind nach Davies und Morgan[19] dadurch zu erklären,

daß der Niederschlag nur dann stöchiometrisch zusammengesetzt ist, wenn Mg-Menge und NH_3 auf die vorhandene Ge-Menge abgestimmt sind.

b) Fällung des Rheniums durch H_2S in flußsaurer Lösung.

Arbeitsvorschrift: Die Lösung, die Ge (IV) und Re (VII) enthält, wird 3,5—4 n salzsauer gemacht und mit dem Doppelten bis Dreifachen der zur Bildung von (GeF_6'') erforderlichen Menge an NH_4F bzw. HF versetzt. Dann wird Re durch Einleiten von H_2S als Sulfid gefällt, abfiltriert und mit salzsaurem H_2S-Wasser gewaschen. Das Rheniumsulfid wird in üblicher Weise in Perrhenat übergeführt und als solches bestimmt. Liegen im Filtrat keine glühbeständigen Stoffe außer GeO_2 vor, so kann man mit $H_2SO_4 + HClO_4$ im Pt-Tiegel abrauchen und durch Glühen in GeO_2 überführen[20]. Andernfalls zerstört man den $(GeF_6)''$-Komplex durch Zugeben des Doppelten der theoretisch zur Bindung des gesamten Fluors als $(BF_4)'$ erforderlichen Menge an Borax (je 1 ml 40%ige Flußsäure 1,1 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), worauf bereits Fällung von GeS_2 eintritt, die durch erneutes Sättigen mit H_2S und Stehenlassen vervollständigt wird. Das abgetrennte und mit H_2S-gesättigter 4 n Schwefelsäure gewaschene GeS_2 wird in üblicher Weise in GeO_2 übergeführt und ausgewogen.

Bei geringen Re-gehalten wird etwas As_2O_3 als Spurenfänger zugegeben. Das Fällungsverfahren ist unmittelbar auf das Destillat der HCl-Destillation anwendbar, das Ge und Re enthält.

Tabelle 13.
Trennung Germanium-Rhenium. Re_2S_7-Fällung aus HF-Lösung.

Angewandt		Gefunden	
Ge	Re	Ge	Re
53,3 mg	50 μg	—	48,0 μg
100,4 „	50 „	—	49,0 „
98,9 „	50 „	98,7 mg	51,5 „
98,2 „	50 „	98,3 „	47,5 „
52,5 „	5,0 mg	—	5,03 mg
59,3 „	5,0 „	—	4,94 „
20,3 „	5,0 „	20,1 „	5,06 „

Ein Ersatz der Flußsäure durch Oxalsäure, um Ge ähnlich dem Sn in Lösung zu halten, ist nicht angängig*. Wenn auch in rein oxalsauren Lösungen die Ausfällung von GeS_2 unterbleibt, so bewirkt gleichzeitig anwesende Mineralsäure die Ausfällung von GeS_2 in mehr oder weniger starkem Maße.

c) Bestimmung des Rheniums ohne Abtrennung des Germaniums.

Die colorimetrische Bestimmung des Rheniums neben Ge ist ohne weiteres möglich, ebenso auch die Fällung mit Tetraphenylarsoniumchlorid oder Nitron, sowohl aus schwach salzsaurer als auch aus schwefelsaurer Lösung**.

* Hillebrand u. Lundell[7] halten es in Analogie zum Verhalten des Zinns für möglich, daß Ge aus oxalathaltigen Lösungen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff nicht gefällt wird.

** Die gegenteilige Beobachtung von L. C. Hurd[21] konnte nicht bestätigt werden.

An Stelle von 5,0 mg Re wurden hierbei gefunden: mit Nitron neben 10,0 mg Ge 4,96 mg Re (aus salzsaurer Lösung), neben 55,0 mg Ge 5,03 mg und 5,03 mg Re (aus schwefelsaurer Lösung), mit Tetraphenylarsoniumchlorid neben 27,6 mg Ge 5,06 mg Re.

Die Trennung beider Elemente durch Wasserdampfdestillation aus schwefelsaurer Lösung bei Abwesenheit von Halogeniden ist möglich. Jedoch gelingt sie nicht durch Destillation mit HCl, selbst dann nicht, wenn Ge vom Wasserbad abdestilliert wird.

Durch Destillation mit HBr aus schwefelsäurefreier Lösung ist die Abtrennung des Germaniums möglich, da unter diesen Bedingungen Re(VII) zu nicht flüchtigem Re(IV) reduziert wird[22].

Recht brauchbar und allgemein anwendbar ist die Fällung des Rheniums mit H_2S aus flußsaurer Lösung. Endlich bietet die Fällung des Germaniums als NH_4-Mg-Germanat eine bequeme Trennungsmöglichkeit, bei der allerdings für die Ge-Werte die dieser Fällung eigenen Nachteile in Kauf genommen werden müssen.

7. Die Trennung des Rheniums von Selen.

a) Fällung des Selens mit SO_2[23].

Arbeitsvorschrift: Die 3—4 n salzsaure Lösung, die Selen als Se (IV)* und Rhenium als Perrhenat enthalten soll, wird mit SO_2-Gas kalt gesättigt. Bei Verwendung von wäßriger SO_2-Lösung ist der HCl-Zusatz entsprechend zu vergrößern. Die Flüssigkeit wird ½ Std zum schwachen Sieden erhitzt und das verdampfende Wasser durch SO_2-Lösung ersetzt**. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur sättigt man erneut mit SO_2 und läßt den Niederschlag einige Stunden auf dem Wasserbad absitzen. Die heiße Lösung wird filtriert, der Niederschlag mit heißem, salzsaurem Wasser, zuletzt mit wenig reinem Wasser gewaschen und bei 105° C getrocknet.

Tabelle 14. *Trennung Selen-Rhenium. Se-Fällung mit SO_2.*

Angewandt		Gefunden	
Se	Re	Se	Re
50,0 mg	50 μg	49,8 mg	49,5 μg
50,0 „	50 „	49,8 „	49,0 „
58,6 „	50 „	58,8 „	51,0 „
58,6 „	50 „	58,4 „	52,0 „
100,0 „	50 „	—	49,5 „
100,0 „	50 „	—	51,0 „
50,0 „	5,0 mg	50,0 „	5,03 mg
50,0 „	5,0 „	49,9 „	4,96 „
102,8 „	5,0 „	102,8 „	4,96 „
64,2 „	5,0 „	—	5,08 „
78,4 „	5,0 „	78,7 „	5,06 „

* Se (VI) wird durch Kochen unter Rückfluß mit konstant siedender Salzsäure reduziert; hierbei sind Re-Verluste ausgeschlossen.

** Die HCl-Konzentration darf nicht zu hoch werden, um Re-Verluste durch Verflüchtigung zu vermeiden.

Für die Bestimmung des Rheniums im Filtrat wird überschüssiges SO_2 sorgfältig verkocht*. Die colorimetrische Bestimmung des Rheniums kann dann sofort oder nach Einengen erfolgen, ebenso die Fällung als Tetraphenylarsoniumperrhenat. Für die Nitronfällung ist eine Abtrennung des Rheniums von den beträchtlichen Mengen Cl′ durch H_2S-Fällung notwendig. Vor einem etwa notwendigen Einengen wird mit NaOH neutralisiert, um Re-Verlusten vorzubeugen.

b) Fällung des Selens mit Hydrazinsulfat.

Die Fällung des als selenige Säure vorliegenden Selens erfolgt bei Wasserbadtemperatur durch Zugabe von Hydrazinsulfat zu der 3—4 n salzsauren Lösung. Die colorimetrische Bestimmung des Rheniums kann in aliquoten Teilen des Filtrates ohne weiteres durchgeführt werden, während vor der gravimetrischen Bestimmung des Rheniums eine H_2S-Fällung eingeschaltet werden muß.

Die Anwendung der sonst noch zur Reduktion des Selens empfohlenen Reagenzien für die Trennung Se — Re, wie $SnCl_2$, $FeSO_4$ u. a. ist unzweckmäßig, da durch sie die anschließende Bestimmung des Rheniums erschwert wird.

c) Bestimmung des Rheniums ohne Abtrennung des Selens.

Während der colorimetrischen Bestimmung des Rheniums stets die Abtrennung des Selens vorausgehen muß, ist die gravimetrische Bestimmung des Rheniums mit Nitron oder Tetraphenylarsoniumchlorid möglich, sofern im Fall des Nitrons nicht die Cl′-Konzentration zu hoch ist.

Angewandt 5,0 mg Re neben 67,5 mg, 160 mg Se (IV) bzw. 114 mg, 227 mg Se (VI), durch Nitronfällung gefunden 4,93 mg, 4,93 mg bzw. 5,03 mg, 4,96 mg Re. Angewandt 5,0 mg Re neben 72,3 mg, 144,5 mg Se (IV), mit Tetraphenylarsonium gefunden 5,00 mg, 4,96 mg Re.

Die gemeinsame Abtrennung von Se und Re durch H_2S von den Elementen der folgenden analytischen Gruppen ist nicht zu empfehlen, da das so erhaltene Gemisch von Re_2S_7, Se und S nur schwierig wieder in Lösung zu bringen ist.

Am besten ist es, Se und Re gemeinsam mit HCl aus Schwefelsäure abzudestillieren[24] und mit dem Destillat wie unter a) beschrieben zu verfahren. In Sonderfällen kann man die Destillation des Selens aus bromwasserstoffsaurer Lösung zu seiner Abtrennung heranziehen[1].

8. Die Trennung des Rheniums von Tellur.

a) Fällung des Tellurs mit Hydrazin und SO_2.

Im Gang der qualitativen Analyse trennen Wada und Ishii[25] Te von Re durch Reduktion des ersteren mit SO_2, während Kao u. Chang[26] Hydrazinchlorid und $NaHSO_3$ verwenden.

* Über die sonst eintretenden Störungen der Re-Bestimmung siehe bei der Fällung des Kupfers als CuSCN und der Fällung des Rheniums als Sulfid durch Natriumthiosulfat.

Arbeitsvorschrift[27]*:* Die salpetersäurefreie, 3—4 n salzsaure Lösung, die neben Re (VII) etwa 0,2 g Te (IV oder VI) je 50 ml enthalten kann, wird zum Sieden erhitzt. Dann werden 15 ml gesättigte SO_2-Lösung und 10 ml 15%ige Hydrazinhydrochloridlösung und schließlich noch 25 ml gesättigte SO_2-Lösung zugegeben. Nach einer Siedezeit von 15 min hat sich das elementare Te abgesetzt. Es wird sofort abfiltriert und mit heißem Wasser HCl-frei gewaschen. Das Wasser wird aus dem Niederschlag durch Alkohol und Äther verdrängt[28]. Im Vakuumexsiccator wird getrocknet. Aus dem Filtrat wird der SO_2-Überschuß verkocht. Für die Re-Bestimmung mit Nitron wird Re als Sulfid gefällt und als Nitronperrhenat zur Wägung gebracht.

Hingegen kann die Fällung des Re als Tetraphenylarsoniumperrhenat im Filtrat nach Verkochen des Schwefeldioxyds ohne weiteres erfolgen, doch ist es zweckmäßig, die Masse der freien Salzsäure vorher durch NaOH zu neutralisieren und nur in schwach saurer Lösung zu arbeiten.

Wenn im Filtrat der Te-Fällung nach Verkochen des Schwefeldioxyds die Farbreaktion für Re mit KSCN und $SnCl_2$ angestellt wurde, so wurden stets zu hohe Werte für Re gefunden. Wurden 50 μg angewandt, so wurden 55 μg bis 70 μg gefunden. Diese Erscheinung kann nicht auf die Anwesenheit des bei der Reduktion des Tellurs teilweise nicht verbrauchten Hydrazins zurückgeführt werden, sondern darauf, daß sich geringe Restmengen an Te bei der Behandlung mit SO_2 und Hydrazin[29] der Fällung entziehen und dann die Farbreaktion stören.

Tabelle 15. *Trennung Tellur-Rhenium. Te-Fällung mit Hydrazin und SO_2.*

Angewandt		Gefunden	
Te	Re	Te	Re
16,0 mg	5,0 mg	15,9 mg	4,93 mg*
31,8 „	5,0 „	31,9 „	5,01 „ *
16,0 „	5,0 „	16,0 „	5,06 „ *
108,0 „	5,0 „	—	4,96 „ *
45,2 „	5,0 „	45,4 „	5,00 „ **
200,5 „	5,0 „	—	5,08 „ **

* Mit Nitron bestimmt.
** Mit Tetraphenylarsoniumchlorid bestimmt.

b) Fällung des Tellurs als TeO_2 mit Urotropin.

Dieses von Clauder[30] angegebene Verfahren beruht auf der Hydrolyse der tellurigen Säure. Es zeigte sich jedoch, daß die Löslichkeit des Telluroxyds in Wasser auch bei p_H 6, wie es sich beim Arbeiten nach der Clauderschen Vorschrift etwa einstellt, nicht zu vernachlässigen ist. Wenn diese Verluste auch die gravimetrische Bestimmung des Tellurs nicht merklich beeinflussen, so wird doch die colorimetrische Re-Bestimmung im Filtrat erheblich gestört, da bei Zusatz von $SnCl_2$ das in Lösung gebliebene Tellur elementar ausfällt und als äußerst fein verteilte Trübe in der Flüssigkeit schwebt. Die nach Abfiltrieren dieser geringen Fällung und Extraktion des Filtrates mit Äther für Re erhaltenen Werte waren wenig zuverlässig. Da außerdem die Fällung des Rheniums mit

H_2S unter Druck bei Anwesenheit von Formaldehyd oder Urotropin zu unliebsamen Komplikationen führt*, kann diese Methode nicht empfohlen werden.

c) Bestimmung des Rheniums ohne Abtrennung des Tellurs.

Eine direkte Fällung des Rheniums bei Anwesenheit von Tellur ist weder mit Nitron noch mit Tetraphenylarsoniumchlorid möglich. Im ersten Fall kommt es wegen der zur Vermeidung der Hydrolyse des Tellurs erforderlichen relativ hohen HCl-Konzentration zu Gelbildung, während Te bei Anwesenheit von Cl' mit Tetraphenylarsonium eine schwer lösliche Verbindung bildet.

Zur Trennung des Rheniums von Te(IV) oder Te(VI) steht nur die Reduktion des Tellurs mit Hydrazin und SO_2 zur Verfügung. Wegen der Schwierigkeit der Reduktion von Te(VI) wird man dieses vorher durch Kochen mit konstant siedender Salzsäure unter Rückflußkühlung reduzieren, wobei Re-Verluste nicht eintreten. Da aber für die quantitative Fällung des Tellurs als Element völlige Abwesenheit von Salpetersäure Bedingung ist, was sich beim Lösen der Proben nicht immer verwirklichen läßt, wird man in den meisten Fällen auf die Trennung beider Elemente durch Destillation zurückgreifen, die für Zwecke der colorimetrischen Re-Bestimmung nicht zu entbehren ist. Man kann sich sowohl der Wasserdampfdestillation des Rheniums aus Schwefelsäure bedienen als auch der Destillation im feuchten HCl-Strom[24], doch ist es zur einwandfreien Abtrennung des Tellurs erforderlich, das angefallene Destillat einer nochmaligen Destillation zu unterwerfen. Da auch bei der Wasserdampfdestillation des Rheniums Spuren von Te mit übergehen, ist bei besonderen Ansprüchen eine Wiederholung der Destillation erforderlich.

Zusammenfassung.

Verfahren zur Trennung des Rheniums von den sulfosalzbildenden Elementen der H_2S-Gruppe wurden erprobt.

1. Arsen läßt sich als $MgNH_4AsO_4 \cdot 6\,H_2O$ abtrennen, die Re-Bestimmung ist aber auch bei Gegenwart von As ohne weiteres möglich.

2. Antimon kann mit Thionalid gefällt werden. Die Bestimmung von Re neben Sb ist bei entsprechender Arbeitsweise möglich.

3. Zinn(IV) ist durch hydrolytische Fällung oder mittels Kupferron abzuscheiden. Die Abtrennung von Sn ist für eine gravimetrische Re-Bestimmung nicht zu umgehen.

4. Gold muß stets durch Reduktionsmittel vor der Re-Bestimmung entfernt werden.

* Siehe die entsprechende Bemerkung bei der Fällung des Bi als Metall (diese Z. **132**, 266 [1951]).

5. Für die restlose Entfernung des Molybdäns eignet sich das Oxinverfahren.

6. Germanium, neben dem die üblichen Bestimmungsverfahren des Rheniums möglich sind, kann als Ammonium-Magnesiumgermanat zur Abscheidung kommen.

7. Selen stört die gravimetrische Re-Bestimmung nicht, seine Abtrennung erfolgt durch Reduktionsmittel.

8. Tellur muß abgetrennt werden. Die Abtrennung erfolgt durch Hydrazin und SO_2.

Weiter ist die Fällung des Rheniums mit H_2S aus stark saurer Lösung zur Trennung von Sn und Sb, und aus stark saurer HF-haltiger Lösung zur Trennung von Ge verwendbar. Die Thionalidfällung ist zur Abscheidung von As, Sb, Sn und Au neben Rhenium anwendbar.

Literatur.

[1] Geilmann, W., u. H. Bode: Diese Z. **130**, 323 (1950). — [2] Geilmann, W., u. G. Lange: Diese Z. **126**, 327 (1944). — [3] Berg, R.: „Thionalid", Schering-Kahlbaum A. G. S. 17. — [4] Kling, A. u. A. Lassieur: Compt. rend. **170**, 1112 (1920); vgl. diese Z. **65**, 153 (1924/25). — [5] Furman, N. H.: Ind. Chem. **15**, 1071 (1923); vgl. diese Z. **65**, 153 (1924/25). — [6] Pinkus, A., u. J. Claessens: Bull. Soc. chim. Belg. **36**, 413 (1927); Chem. Zbl. **1927**, II, 1872; vgl. diese Z. **74**, 215 (1928). — [7] Hillebrand und Lundell: „Applied Inorganic Analysis", S. 54, 58. — [8] Brennecke, E.: „Schwefelwasserstoff als Reagens in der quantitativen Analyse", S. 94ff. (Bd. XLI der Sammlung „Die Chemische Analyse", Stuttgart 1939). — [9] Geilmann, W.: diese Z. **126**, 418 (1944). — [10] Clarke, F. W.: Chem. News **21**, 124 (1870); vgl. diese Z. **9**, 487 (1870). — [11] Henz, F.: Z. anorg. u. allg. Chem. **37**, 18 (1905); vgl. diese Z. **46**, 593 (1907). — [12] Hillebrand u. Lundell[7], S. 288ff. — [13] Beamish, E. F., J. J. Russell u. J. Seath: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **9**, 174 (1937); vgl. diese Z. **113**, 37 (1938). — [14] Geilmann, W., u. Fr. W. Wrigge: Z. anorg. u. allg. Chem. **210**, 357 (1933). — [15] Literatur bis 1940 s. Gmelin: Handbuch der Anorganischen Chemie, Syst.-Nr. 70, S. 76 (1941). — [16] Geilmann, W., u. H. Bode: diese Z. **128**, 501 (1948). — [17] Melaven, A. D., u. K. B. Whetsel: Analytic. Chemistry **20**, 1209 (1948); vgl. diese Z. **129**, 425 (1949). — [18] Müller, J. H.: J. Amer. chem. Soc. **44**, 2496 (1922). — [19] Davies, G. R., u. G. Morgan: Analyst **63**, 388 (1938). — [20] Aitkenhead, W. C., u. A. R. Middleton: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **10**, 633 (1938). — [21] Hurd, L. C.: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **8**, 11 (1936); vgl. diese Z. **109**, 52, 53 (1937). — [22] Feit, W.: Angew. Chem. **46**, 217 (1933). Krauss, F., u. H. Steinfeld: Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2554 (1937). — [23] Ges. dtsch. Metallhütten- und Bergleute, „Analyse der Metalle", I. Band, Schiedverfahren, S. 284 (Berlin/Göttingen/Heidelberg 1949). — [24] Geilmann, W., u. Fr. W. Wrigge: Z. anorg. u. allg. Chem. **210**, 363, 366 (1933). — [25] Wada, J., u. R. Ishii: Sci. Pap. Inst. Tokyo **31**, 82 (1937). — [26] Kao, C. H., u. T. L. Chang: J. Chines. Chem. Soc. **2**, 7 (1934); vgl. diese Z. **109**, 52 (1937). — [27] Lenher, V., u. A. W. Homberger: J. Amer. Chem. Soc. **30**, 390 (1908); vgl. diese Z. **50**, 516 (1911). — [28] Dick, J.: diese Z. **82**, 414 (1930). — [29] Gutbier, A.: Z. anorg. u. allg. Chem. **31**, 335 (1902). — [30] Clauder, O. E.: diese Z. **89**, 278 (1932).

Prof. Dr. W. Geilmann, Mainz, Anorg. Analyt. Institut der Universität.

Aus dem Institut für Warenkunde der Universität Turin.

Über Piperazinbestimmung.

V. Mitteilung.

Von

Angelo Castiglioni und Maria Nivoli.

(Eingegangen am 7. März 1951.)

Bei Weiterführung der von einem von uns[1] begonnenen Untersuchungen über die Methoden zur Bestimmung des Piperazins haben wir die Möglichkeit geprüft, dieses doppelt-sekundäre Amin mittels Phosphormolybdänsäure zu bestimmen.

Wir bemerkten, daß bei Zusatz einer 2%igen wäßrigen Lösung von Phosphormolybdänsäure zu einer gegen Kongorot neutralen wäßrigen Piperazinlösung ein Niederschlag entsteht, der zuerst weiß ist, dann bei weiteren Zusätzen von Phosphormolybdänsäure immer tiefer gelbe Farbtöne annimmt, um schließlich gleichmäßig gelb mit einem Stich ins Grün zu werden. Die endgültige Färbung des Niederschlages nach Einsammeln und Trocknen variiert je nach Art des Zusatzes der Phosphormolybdänsäure, d. h. je nachdem ob man die Phosphormolybdänsäure in großem Überschuß auf einmal, oder in kleinen Portionen zugesetzt hat. Wenn die Menge Phosphormolybdänsäure deutlich geringer ist als die des Piperazins, ist der Niederschlag stets weiß. Geht man von bekannten Piperazinmengen aus und wägt man die erhaltenen Niederschläge, so stimmen die Gewichte so schlecht überein, daß man berechtigt ist, an eine veränderliche Zusammensetzung des Niederschlages zu denken. Auf diese deuten übrigens auch die verschiedenen Färbungen hin. Das Verfahren eignet sich demnach nicht zu analytischen Zwecken. Wir beabsichtigen aber, die Versuche zwecks Feststellung der Natur des Niederschlages fortzusetzen.

Wir nahmen dann die Fällung so vor, daß wir das Piperazin in kleinen Dosen zu einer beträchtlichen Menge einer Lösung von Phosphormolybdänsäure hinzufügten. In diesem Falle nimmt der Niederschlag gleich bei Beginn eine grüngelbe Färbung an und behält diese Farbe auch nach beendeter Fällung bei. Die Niederschlagsgewichte sind mit sehr geringen Abweichungen proportional der Menge des angewandten Piperazins. Beim Fällen in der Wärme hat der Niederschlag krystalline Beschaffenheit. Er läßt sich gut filtrieren und leicht auswaschen. Wird hingegen die Fällung kalt ausgeführt, so scheidet der Niederschlag in Flocken ab, die schwer zu filtrieren sind.

Nach den Analysenergebnissen kommt dem Niederschlag folgende Formel zu:

$$3\,C_4N_2H_{10} \cdot P_2O_5 \cdot 24\,MoO_3 \cdot 4\,H_2O$$

Berechnet %:	N_2 2,14;	P_2O_5 3,61;	MoO_3 87,97
Gefunden %:	2,13	3,62	87,77

Nachstehend sind einige Ergebnisse von Piperazinbestimmungen nach dem Phosphormolybdatverfahren zusammengestellt:

Piperazin: gegeben g	0,6533	gefunden g 0,6521
	0,9412	0,9493
	0,7227	0,7285
	0,4942	0,4891

Als Ergebnis unserer Versuche empfehlen wir folgende Arbeitsweise: Die mit Salzsäure (Kongorot als Indicator) neutralisierte Piperazinlösung wird rasch in einen Überschuß von siedender 2%iger wäßriger Lösung von Phosphormolybdänsäure eingegossen. Auf 0,1 g Piperazin sollen etwa 2 g Phosphormolybdänsäure vorhanden sein. Es scheidet sich ein krystallinischer grüngelber Niederschlag ab. Man erhält unter Umrühren etwa 1 min lang im Sieden, läßt dann 3 Std stehen, sammelt den Niederschlag, trocknet ihn bei 100° im Trockenschrank und wägt. Der Umrechnungsfaktor auf Piperazin beträgt nur 0,06579, so daß das Verfahren sich auch zur Bestimmung kleiner Piperazinmengen eignet.

Literatur.

[1] Castiglioni, A.: diese Z. **117**, 25 (1939); **119**, 118 (1940); **121**, 347 (1941); **123**, 405 (1942).

Prof. A. Castiglioni, Institut für Warenkunde, piazza Arbarello 8, Turin (Italien).

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur. H. Gebelein und H.-J. Heite: *Statistische Urteilsbildung*, erläutert an Beispielen aus Medizin und Biologie. XVI, 192 Seiten mit 50 Textabbildungen und 20 Beispielen. Springer-Verlag; Berlin, Göttingen, Heidelberg 1951. Preis br. DM 15,60.

Dieses mit einem Geleitwort von C. Moncorps versehene Buch beschreibt im einzelnen die von Gauss hergeleitete Fehlerrechnung sowie die in der Wahrscheinlichkeitsrechnung auftretenden Häufigkeits- und Verteilungsfunktionen. Ihre Anwendung wird an 20 Beispielen aus dem Gebiet der Medizin und Biologie erläutert. Selbstverständlich sind die obigen Funktionen auch anwendbar auf statistische Betrachtungen der Physik und der physikalischen Chemie, wie beispielsweise aus den von Maxwell begründeten Geschwindigkeits- und Energie-Verteilungsgesetzen hervorgeht.

Durch Tafeln, die die gebräuchlichsten Werte der Exponentialfunktion und der Quadratwurzeln umfassen, wird die numerische Auswertung obiger Funktionen sehr erleichtert. O. Fuchs.

Alfred Behre: *Chemisch-Physikalische Laboratorien und ihre neuzeitlichen Einrichtungen.* 4. Auflage. VIII, 258 Seiten mit 96 Bildern, Zeichnungen und Plänen. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G. Leipzig 1950. Preis geb. DM 16,—.

Da das Buch in vierter Auflage erscheint[1], besteht kein Zweifel, daß dafür ein Bedürfnis besteht. Und es ist ohne Frage, daß sowohl die klare übersichtliche Darstellung als auch die zahlreichen, gründlich erprobten Angaben vielen Personen, die an den Bau oder die Umänderung eines Laboratoriums herangehen, von besonderem Wert sind. Zu bedauern ist im Hinblick auf die zahlreichen notwendig gewordenen Neubauten von Laboratorien nur, daß wohl infolge der Schwierigkeiten der Nachkriegszeit die durch Jahresangaben gekennzeichneten Angaben etwa mit dem Jahre 1939 abschließen, so daß die Fortschritte von fast einem Jahrzehnt unberücksichtigt bleiben mußten. Zu begrüßen ist es, daß der Verfasser erneut selbst den Vorschlag macht, daß für speziellere Fragen der Laboratoriumseinrichtung, die in dem Buch infolge ihrer schnellen Entwicklung nicht genügend besprochen werden können, eine Stelle geschaffen werden möchte, die dem Ratsuchenden Auskunft erteilen könnte. An den Verlag ist die Bitte zu richten, die Wiedergabe der Abbildungen zu verbessern.

Georg Lockemann: *Geschichte der Chemie I. Vom Altertum bis zur Entdeckung des Sauerstoffes.* 142 Seiten mit 8 Bildnissen. Verlag Walter de Gruyter & Co. Sammlung Göschen Band 264; Berlin 1950. Preis brosch. DM 2,40.

Die Geschichte der Chemie wird vom Verfasser eingeteilt in die Zeitalter der Vorgeschichte, der Alchemie, der Iatrochemie, um anschließend die Entwicklung der Chemie bis zur Entdeckung des Sauerstoffs zu besprechen. Durch Einfügung von Lebensbildern bedeutender Persönlichkeiten, durch Heranziehung geschichtlicher und kulturgeschichtlicher Vorgänge ist es dem Verfasser gelungen, eine fesselnde Darstellung des vielfach spröden Stoffes zu geben. Jedem, der nicht eine eingehendere Darstellung sucht, kann das Buch zur Benutzung empfohlen werden. A. Gehring.

W. Roman: *The Scientist's Ready Reckoner, Logarithmic Tables for all those engaged in physical and biological sciences. Tables numériques pour les calculs scientifiques, Tables logarithmiques à l'usage de tous ceux qui s'occupent de sciences physico-chimiques et biologiques.* 2. Aufl. XVI, 142 Seiten. Verlag Dr. W. Junk, Im Haag 1950. Auslieferung für Deutschland: J. C. Groetschel-Nottuln, (22a) Kettwig a. d. Ruhr, Corneliusstraße 10. Preis Leinen DM 7,—.

Das Werk enthält 9 verschiedene Tabellen und zwar: 1. Die genauen Atomgewichte der Elemente und ihre Logarithmen. 2. Die höheren Multipla der Atom- bzw. Formelgewichte von solchen Atomen und Atomgruppen, die häufig in hochmolekularen Verbindungen vorkommen. 3. Atomgewichte von Elementen und Molekulargewichte von Verbindungen sowie deren Bruchteile und Vielfach. 4. Die Faktoren für die Gewichtsanalyse und ihre Logarithmen samt Umrechnungsfaktoren der Hydrate in die wasserfreien Verbindungen und umgekehrt. 5. Die Äquivalentgewichte der Maßanalyse, geordnet nach den verschiedenen Verfahren mit Angabe der Indicatoren. 6. Die spezifischen Gewichte von Lösungen mit Umrechnungstabellen in die in den verschiedenen Ländern und Industrien

[1] Besprechung der 3. Auflage vgl. diese Z. **119**, 130 (1940).

gebräuchlichen Einheiten. 7. Eine sehr umfangreiche Tabelle zur Umwandlung der Grade Celsius bzw. Kelvin in die Grade Fahrenheit und umgekehrt. 8. und 9. Die 4- und 5stelligen Logarithmentafeln.

In den Tabellen 2 und 3 sind bedeutend mehr Verbindungen und Radikale berücksichtigt als in anderen ähnlichen Werken. Ebenso sind die Faktorentabellen, die Tabelle der Äquivalentgewichte und die der spezifischen Gewichte sehr umfassend. Die Tabelle zur Umrechnung der Temperaturgrade dürfte für den deutschen Gebrauch von geringerem Interesse sein. Das Werk kann in mancher Hinsicht eine willkommene Ergänzung zu den bekannten deutschen Rechentafeln bilden. Druck und Ausstattung des Werkes sind sehr gut.

Hollemann-Wiberg: *Lehrbuch der anorganischen Chemie.* 26. und 27. wesentlich erweiterte, umgearbeitete und verbesserte Auflage. XXII, 634 Seiten mit 166 Figuren. Verlag Walter De Gruyter & Co.; Berlin 1951. Preis Ganzleinen DM 24,—.

Das außerordentlich erfolgreiche Hollemansche Lehrbuch liegt jetzt in der 26. und 27. Auflage vor. Nichts spricht deutlicher für die große Beliebtheit des Werkes, besonders in seiner Neubearbeitung durch E. Wiberg[1], als der Umstand, daß die im Jahre 1943 herausgekommene 22. und 23. Auflage in wenigen Tagen vergriffen war; es mußte rasch eine neue Doppelauflage gedruckt werden und als diese auch bald vergriffen war, erfolgte ein photomechanischer Nachdruck im Jahre 1947. In der jetzt vorliegenden Neuauflage sind die während des Krieges erzielten ungewöhnlichen Fortschritte in der anorganischen Chemie verarbeitet. An sehr vielen Stellen des Buches findet man daher Ergänzungen, Umarbeitungen und Richtigstellungen. Eine besonders weitgehende Umgestaltung mußten naturgemäß die letzten Abschnitte des Werkes erfahren, in denen die Radioaktivität, die natürlichen und künstlichen Elementumwandlungen behandelt werden und in welchen auch die Eigenschaften der neu aufgefundenen Elemente bis einschließlich Berkelium und Californium eingehend beschrieben werden. Von den vielen außerdem neu aufgenommenen Stoffen seien u. a. die Silicone, die Borwasserstoffe, die Metallhydride (Lithiumaluminiumhydrid) usw. erwähnt. Sehr wertvoll sind die an zahlreichen Stellen des Buches vorhandenen Hinweise auf die Molekular- und Gitterstrukturen der Elemente und Verbindungen und besonders auch die zugehörigen sehr anschaulichen Valenzstrukturbilder. Manche überholte und entbehrliche Abschnitte konnten gestrichen werden, so daß sich der Gesamtumfang des Werkes trotz des vielen neu hinzugekommenen Materials nur um etwa 56 Seiten vermehrte.

G. Schwarzenbach: *Allgemeine und anorganische Chemie. Ein einfaches Lehrbuch auf neuzeitlicher Grundlage.* Vierte, neubearbeitete Auflage. XII, 474 Seiten mit 107 Abbildungen. Georg Thieme-Verlag; Stuttgart 1950. Preis Ganzleinen DM 21,60.

Gegenüber der 1948 erschienenen dritten Auflage[2] hat die Einteilung des Stoffes insofern eine Änderung erfahren, als das letzte und vorletzte Kapitel miteinander vertauscht wurden. Die diamantartigen Stoffe stehen jetzt zwischen den salzartigen und metallischen Stoffen, was den tatsächlichen Verhältnissen besser entspricht als die frühere Einteilung. Der Inhalt des Buches ist an vielen Stellen erweitert worden. Neu geschrieben sind z. B. Abschnitte über Gleichgewichte bei der Bildung von Metallkomplexen, über mehrkernige Komplexe, über Gitterstörungen und aktive Stoffe, über die neuen Elemente Neptunium und Plutonium,

[1] Vgl. diese Z. **126**, 336 (1943).
[2] Vgl. diese Z. **129**, 165 (1949).

über Borane und Metallhydride usw. Kleinere Änderungen und Verbesserungen findet man an zahlreichen Stellen des Werkes. Man darf daher dem Werk auch in der neuen Auflage die verdiente weite Verbreitung wünschen.

A. Kurtenacker.

Ernst H. Riesenfeld: *Lehrbuch der anorganischen Chemie.* 5., stark vermehrte und verbesserte Auflage. XXIV, 718 Seiten mit 90 Abbildungen und 117 Tabellen. Rascher-Verlag; Zürich 1950. Preis geb. DM 52,—.

Die sorgfältig durchgesehene neue Auflage des weit verbreiteten Lehrbuches ist um folgende Kapitel erweitert worden[1]: Die Elektronentheorie der Valenz, die Atomverknüpfung durch Resonanz, die Zweiteilung des Atomkerns, die transuranischen Elemente. Ferner liegt eine Ergänzung bei, welche die Elemente Berkelium und Californium berücksichtigt. Im übrigen ist die bewährte Einteilung, bei der das periodische System die Grundlage des Aufbaues bildet, beibehalten worden. Nach Besprechung des Wassers und seiner Elemente folgt eine Darstellung des periodischen Systems, an die sich die Abschnitte Nichtmetalle, Halbmetalle, Metalle und schließlich die Edelgase anschließen. Das Buch zeichnet sich durch große Klarheit aus, besonders eindrucksvoll ist die theoretische Durchdringung des Stoffes. Gleichzeitig sind der Druck und die Ausstattung des Buches vorzüglich. Die neue Auflage wird daher weite Verbreitung finden.

A. Smith und J. D'Ans: *Einführung in die allgemeine und anorganische Chemie.* XII. Auflage, XII, 839 Seiten mit 135 Abbildungen. Verlag G. Braun; Karlsruhe 1949. Preis geb. DM 14,—.

Wenn ein Buch nach 40 Jahren in der 12. Auflage erscheint, so brauchen seine Vorzüge nicht besonders hervorgehoben zu werden. Der „Smith-D'Ans" hat zahlreiche Chemiestudierende in die Chemie eingeführt und viele in der Praxis Stehende mit seinen Angaben bei der Arbeit unterstützt. Es erübrigt sich daher, auf den Inhalt des Buches näher einzugehen und es sei an dieser Stelle lediglich darauf verwiesen, daß es in neuer Auflage vorliegt.

G. Heimann: *Kleines Lehrbuch der Chemie. Leitfaden zur Vorbereitung auf das Ingenieurstudium und zur Förderung der Beruf- und Gewerbeschulkenntnisse.* 76 Seiten. Ferd. Dümmlers Verlag; Bonn 1949. Preis brosch. DM 2,40.

Das Büchlein beschränkt sich vor allem auf die Besprechung allgemeiner chemischer Fragen in einfachster Darstellung. Wasser, einzelne Elemente und ihre Verbindungen werden nur in einem Anhang von 20 Seiten behandelt. Die Schrift soll daher vor allem zur Ergänzung eines einführenden Unterrichtes dienen, der auf sie abgestellt ist.

Friedrich Popp: *Grundriß der Chemie.* Verlag von R. Oldenbourg; München. I. Teil: Vereinfachte allgemeine Chemie. 136 Seiten mit 31 Abbildungen und 4 ganzseitigen Bildtafeln. 3. Auflage 1949. Preis brosch. DM 5,70. — II. Teil: Anorganische Chemie. 170 Seiten mit 44 Abbildungen und 4 ganzseitigen Bildtafeln. 2. Auflage 1950. Preis brosch. DM 7,50. — III. Teil: Organische Chemie. 152 Seiten mit 12 Abbildungen und 4 ganzseitigen Bildtafeln. 2. Auflage 1949. Preis brosch. DM 6,50.

Die in den Titeln der 3 Bücher angeführten Stoffgebiete werden in einem von dem üblichen stark abweichenden Aufbau mitgeteilt, wobei zahlreiche kleine Übungen das Verständnis der einzelnen Tatsachen wesentlich unterstützen. Immer wieder finden sich Hinweise auf technisch oder praktisch wichtige Vorgänge. Die Darstellung ist einfach und klar. Gelegentlich müßten jedoch einzelne

[1] Besprechungen früherer Auflagen vgl. diese Z. **98**, 50 (1934); **117**, 68 (1939).

Ausdrücke oder Vorgänge deutlicher erklärt werden. Die Bücher wollen eine Vorstufe für die größeren Lehrbücher der Chemie sein, um alle diejenigen, welche Interesse für die Chemie haben, in einfacher Weise in diese Wissenschaft einzuführen. Der „Grundriß" vermittelt eine Fülle von Wissen, doch wird infolge der Abgrenzung des Stoffes eine Verwendung für Lehrzwecke nur in begrenztem Umfange möglich sein. A. Gehring

Elektroanalysen mit abgestuftem Potential. A. Lassieur[1] gibt eine Übersicht über diese Verfahren. Nach Erörterung der Grundlagen wird darauf hingewiesen, daß man die wichtigeren Metalle in 5 Gruppen einteilen kann, deren Oxydations-Reduktionspotentiale weit genug auseinander liegen, damit sie sich elektrolytisch trennen lassen. Es sind dies: I. Ag, Hg; II. Cu, Bi, Sb, As; III. Pb, Sn; IV. Cd; V. Zn, Ni, Co. Innerhalb der einzelnen Gruppen ist die elektrolytische Trennung nur unter Zuhilfenahme von Komplexbildnern möglich. In dieser Hinsicht wird besonders auf Fluorantimonate und Fluorostannate aufmerksam gemacht, die gestatten Kupfer von Antimon und Blei von Zinn zu trennen. Man versetzt z. B. die Blei-Zinnlösung mit Flußsäure, scheidet Blei ab, fügt dann Borsäure und Ammoniumoxalat zu und bestimmt Zinn.

Die Apparate für die Elektroanalyse und die praktische Durchführung der Analyse werden anschließend behandelt; hierauf folgen kurze Arbeitsvorschriften für die Untersuchung verschiedener Legierungen. Zum Schluß wird auf die von Lingane entwickelte Kombination von Elektrolyse mit polarographischen Methoden hingewiesen, die sich besonders zur Bestimmung kleiner Metallbeimengungen in einem Hauptmetall, z. B. zur Bestimmung kleiner Mengen Zink in Cadmiummetall eignet. Das Hauptmetall wird durch Elektrolyse entfernt, der Nebenbestandteil kann dann polarographiert werden. A. Kurtenacker.

Ein vollautomatisches Gerät für Elektrolysen mit regelbarem Potential, das im Spannungsbereich von 0—4,4 Volt das Elektrodenpotential auf $\pm$ 10 mVolt konstant zu halten und bereits Schwankungen von etwa 1 mVolt gegenüber dem gewünschten Wert anzuzeigen vermag, wird von C. J. Penther und D. J. Pompeo[2] beschrieben. Die Präzision des Geräts und seiner Arbeitsweise wird an zwei Abscheidungsbeispielen (*Kupfer* neben *Cadmium*, an Hg- und Pt-Elektrode) dargelegt. Bezüglich konstruktiver und schalttechnischer Einzelheiten muß auf die Angaben und Diagramme der Originalarbeit verwiesen werden.

E. B. Thomas und R. J. Nook[3] beschreiben 3 Typen *vollautomatischer Regelschaltungen*, die speziell für quantitativ-elektrolytische Abscheidungen gedacht sind und dort eine zeitraubende Dauerüberwachung und Nachregulierung von Hand zu ersparen vermögen. Bauelemente sind u. a. geeignete Kathodenröhren und Photozellen; der Aufbau soll sich billig und ohne wesentliche Schwierigkeiten ermöglichen lassen. Im Text sind die konstruktiven Einzelheiten näher beschrieben und durch 4 Schaltbilder erläutert. R. Klockmann.

Ein weiteres Instrument zur Konstanthaltung des Potentials während der Elektrolyse beschreiben R. W. Lamphere und L. B. Rogers[4]. Zum Unterschied von ausschließlich elektronengesteuerten Geräten dieses Zweckes eignet sich der neue Apparat, der auch das Motorprinzip verwendet, besonders für Ströme von 1 Amp. und darüber. Oszillogramme erläutern die Wirkung des Instrumentes, welches die Spannung innerhalb 24 Std. auf $\pm$ 2 mV konstant hält. A. Eichler.

[1] Chim. anal. **32**, 79, 103 (1950).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 178 (1949).
[3] J. chem. Educat. **27**, 217 (1950).
[4] Analytic. Chemistry **22**, 463 (1950); vgl. dazu auch diese Z. **131**, 355 (1950).

Für die Leitfähigkeitstitration (Konduktometrie) beschreibt G. G. Blake[1] ein neues Verfahren, das mit gleichgerichteter Hochfrequenz arbeitet und durch Verwendung von Außenelektroden alle bisherigen Schwierigkeiten von Kontaktelektroden vermeidet.

In Abb. 1 sind die wesentlichen Teile der Apparatur schematisch dargestellt. Die zu bestimmende Flüssigkeit befindet sich in der Küvette D, aus der sie mittels Gebläseballs P mit Ventil *V* in die Leitfähigkeitsröhre *G* von 3 mm Durchmesser hochgesaugt wird. Auf dieser sind außen drei Elektroden aus Blei oder

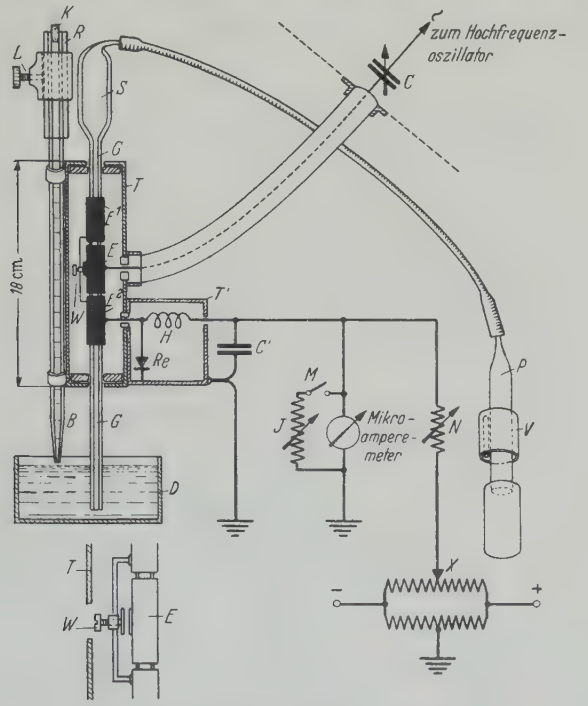


Abb. 1. Apparatur für konduktometrische Titrationen nach G. G. Blake.

Zinnfolie manschettenartig aufgeschoben, von denen E_1 und E_2 miteinander leitend verbunden sind und mit der mittleren Elektrode *E* durch den winzigen Vorsatzkondensator (Trimmer) *W* in Verbindung stehen, der eine Justierung des Instruments ermöglicht. Elektrode *E* ist über den Koppelungskondensator *C* mit dem Hochfrequenzoszillator von etwa 2000 Kilohertz verbunden. Der zwischen den Elektroden *E* und E_1 und E_2 durch die zu untersuchende Lösung beeinflußte Hochfrequenzwechselstrom läuft über den Gleichrichter *Re* (Kristalldetektor usw.) und Drosselspule *H* umgeformt weiter zum Mikroamperemeter, dessen Nullpunkt vor oder während der Titration durch die Widerstände *M*, *J* und durch den an einer 6 V-Stromquelle liegenden Abgleichwiderstand *X* nach Wunsch eingestellt werden kann. Röhre *G* und Gleichrichter *Re* sind durch das geerdete Gehäuse *T* und *T'* abgeschirmt. Durch die daran außen befestigte Mikrobürette *B* läßt man mittels Quetschhahn *L* an *RK* die Titrationslösung zutropfen. Der Titrations-

[1] Analyst **75**, 32 (1950).

verlauf wird graphisch aufgezeichnet; die geradlinige Verlängerung des ab- und des aufsteigenden Kurvenastes bis zu deren Schnittpunkt liefert den genauen Umkehrendpunkt. Durch einmalige oder wiederholte Rückverlegung des Ausgangsnullpunktes läßt sich die Genauigkeit verbessern.

Einen auf anderem Prinzip beruhenden Hochfrequenz-Oszillator, der ebenfalls zu Leitfähigkeitstrationen, außerdem zu Konzentrationsbestimmungen in binären Systemen usw. dienen kann, beschreiben Ph. W. West, T. S. Burkhalter und L. Broussard[1].

J. T. Stock[2] gibt eine Anleitung zum Selbstbau einer *einfachen Apparatur zur mikro-konduktometrischen Titration* aus leicht erhältlichen Teilen, Radiozubehör usw. H. Zellner.

Flammenphotometrie. P. T. Gilbert, R. C. Hawes und A. O. Beckman[3] beschreiben ein neues Flammenspektrophotometer von Beckman. An Tabellen und Kurven wird für einige Metalle wie Na, K, Ca die Leistungsfähigkeit des Apparates gezeigt. Die Flüssigkeit wird in einem geheizten Vergaser durch Preßluft- oder H-Zufuhr zerstäubt und verdampft, darauf in einem Brenner verbrannt, dem O und Leuchtgas oder Acetylen zugeführt wird. Geeignete Regulation der Drucke ist notwendig; der Brenner ist wassergekühlt; der Vergaser wird zur Verhütung eines Niederschlags geheizt und kann so für verschiedene Lösungen nacheinander ohne Reinigung verwendet werden. Die Meßgenauigkeit kommt mit einigen Zehntel Prozent Fehler an die der Absorptionsmethode hin und übertrifft die spektrographische Methode um ein Zehnfaches. Es werden sodann verschiedene Fehlerquellen, ihre Ursachen und ihre Vermeidung besprochen. Störungen können auftreten aus dem Mechanismus des Verbrennungsprozesses, der Löschung, der Empfindlichkeitsschwankung, der Selbstabsorption; ferner durch den Einfluß des Untergrundes, störender Nachbarlinien, durch Zusammenfallen der Linie mit Molekular-Emissionsbanden und endlich auch durch Änderung des Zerstäubungsverhältnisses; jedoch sind diese Störungen ausschaltbar. Auch bei der Aufstellung von Eichkurven ist unter besonderen Maßnahmen Linearität erreichbar.

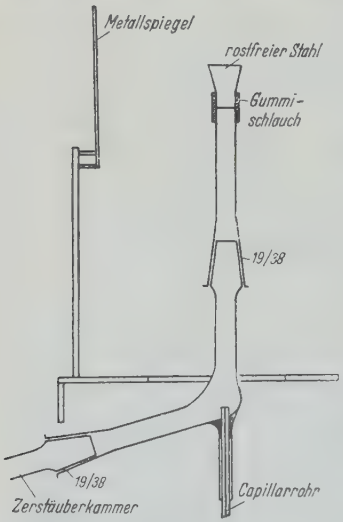


Abb. 1. Brenner zur Flammenspektroskopi.

Für die flammenspektroskopische Bestimmung von Metallen in biologischem Material konstruierten A. R. Robinson, K. J. Newman und E. J. Schoeb[4] einen einfachen Brenner und Vergaser, der eine ausgedehntere Anwendung dieser Analysenmethode ermöglicht. Es lassen sich nun tierische und menschliche Flüssigkeiten und Gewebe teils direkt teils aus den Aschenlösungen auf die Elemente Na, K, Mg, Ca, Ag, Cu, Fe, Sr, Li quantitativ mit einer Genauigkeit von 5% analysieren. Die biologischen Flüssig-

[1] Analytic. Chemistry **22**, 469 (1950).
[2] Metallurgia **42**, 48 (1950).
[3] Analytic. Chemistry **22**, 772 (1950).
[4] Analytic. Chemistry **22**, 1026 (1950).

keiten werden in einem Vergaser mit Glaskammer verdampft und mit Preßluft dem Brenner zugeführt. Dieser besteht in seinem ersten Teil aus einem weiten mit konischem Verbindungsstück auf den Vergaser aufgesetzten Glasrohr dem seitlich durch ein Capillarrohr Acetylen zugeführt wird. Es schließt sich als zweiter Teil ein konisch aufgesetztes Rohr aus rhodiniertem nichtrostendem Stahl an, aus dem die Flamme austritt (Abb. 1). Zur quant. Analyse muß für jedes Element eine Eichkurve aufgestellt werden mit Vergleichslösungen, welche Co als inneres Bezugselement enthalten. In 2 Tabellen werden für verschiedene Gehalte Vergleichslinien der obigen Elemente und entsprechende Co-Linien angegeben. Es folgt eine Anweisung zur Vorbereitung von Milch für eine Analyse auf Mg, K, Na und Ca, sowie eine Tabelle für die Abhängigkeit von der Konzentration und vom Untergrund auf der photographischen Platte. Die Verhältniskurven von Element zu Kobalt mit und ohne Untergrund werden auf halblogarithmisches Koordinatenpapier aufgetragen und der Untergrundwert subtrahiert. Die Eichkurven wurden mit der Zweilinienmethode von CHURCHILL aufgestellt.

Über die Verwendung des Flammenphotometer-Vorsatzgeräts als Emissionsquelle für den Spektographen berichten W. G. SCHRENK und F. M. SMITH[1]. Untersuchungen von *Natrium und Kalium in pflanzlichen und tierischen Substanzen*, welche verascht und als Lösung in einem geheizten Vergaser verdampft dem Brenner zugeführt wurden, ergaben gute Analysenresultate. Die Asche wurde in eine 0,01%ige Lösung von Lithiumchlorid gebracht, wobei Li als „inneres Bezugselement" diente. Von den Chloriden der 3 Elemente Na, K und Li wurden Eichlösungen hergestellt, von Na und K in 5 verschiedenen Konzentrationen von 0,002—0,04%, wobei jede 0,01% LiCl enthielt. Dem ursprünglich von LUNDEGÅRDH angegebenen Brenner wird außer Preßluft (von 1,76 at) und Acetylen oder Leuchtgas noch Sauerstoff zugeführt. Die Intensität der Spektrallinien ist stark vom Sauerstoffdruck abhängig und besitzt für jedes Element ein bestimmtes Maximum, was aus einer Figur hervorgeht. Die Intensität wurde ferner um etwa 50% gesteigert durch einen Hohlspiegel, der auf den Spalt fokussiert war, und durch eine dicht vor dem Spalt befindliche Quarz-Zylinderlinse. Die Ergebnisse, die mit einem Densitometer ausgewertet wurden, ergaben einen durchschnittlichen Fehler von 1,44% für Na und 0,47% für K. Eichkurven wurden auf zweierlei Arten gewonnen: mit und ohne Li als innerem Bezugselement. Die Anwesenheit anderer Elemente ist ohne Einfluß. Die gemessenen Spektrallinien waren; K 7664,9 und 7699; Li 6707,8; Na 5890 und 5895,9 Å. Auch Ca konnte untersucht werden, jedoch war die verwendete Platte für den Bereich der Linie 4226,76 Å ungeeignet. Ein Vergleich mit chemischen Analysenmethoden zeigt die Überlegenheit der spektrographischen Analyse, sowohl hinsichtlich der Genauigkeit wie der Einfachheit. R. POETZELBERGER.

Ein photoelektrisches Flammenphotometer beschreiben W. R. DOMINGO und W. KLYNE[2] an Hand ausführlicher Detailzeichnungen. Die zu untersuchende Lösung wird nach entsprechender Verdünnung in einem Zerstäuber versprüht und einem Acetylenbrenner zugeführt. Die dabei auftretende Flammenfärbung wird nach Vorschalten geeigneter Filter in einer Photozelle ausgewertet. Die Verf. haben mit diesem Verfahren Na und K in Urin und Serum untersucht. Ein Enteiweißen der Lösungen ist nicht erforderlich. Da Na in größerer Menge die K-Bestimmung beeinflußt, muß bei der Bestimmung von K im Serum die zum Vergleich dienende K-Standardlösung Na in dem etwa zu erwartenden Verhältnis aufweisen. Merk-

[1] Analytic. Chemistry **22**, 1023 (1950).
[2] Biochemic. J. **45**, 400 (1949).

würdigerweise werden bei der Ermittlung des Urin-Kaliums durch unmittelbares Zerstäuben des Urins höhere Werte erhalten, als wenn man den Urin zur Trockne dampft, bei 400° über Nacht verascht und dann die Lösung der Asche versprüht. Der Einfluß von Na auf die Bestimmung von K und umgekehrt ist bei Verwendung von Acetylenbrennern größer als bei Benutzung von Leuchtgas. Die Art des Anions dürfte ebenfalls von Einfluß auf das Ergebnis sein, jedoch liegen hierüber noch keine übereinstimmende Ergebnisse vor. L. Acker.

Bei der flammenphotometrischen Bestimmung war bis jetzt zwischen der Zerstäuberanlage und dem Brenner eine Kammer zwischengeschaltet. T. E. Weichselbaum und P. L. Varney[1] finden, daß dies zu Störungen Anlaß gibt, weil ein unberechenbarer Anteil der zerstäubten Probe verlorengeht. Sie führen daher die verstäubte Flüssigkeit unmittelbar in die Flamme ein und geben die Konstruktion des neuen Brenners an. Sie muß im Original eingesehen werden. Mit ihrer Methode finden sie bei Mengen von 91—180 Milliäquivalenten Natrium einen mittleren Fehler von 1,2% mit einer Streuung von —2 bis +2,6%. 3,4 bis 5,6 Milliäquivalente Kalium werden mit einem mittleren Fehler von 2% und einer Streuung von —3,5 bis +3,3% wiedergefunden. K. Hinsberg.

Ein Verfahren zur schnellen Bestimmung von Natrium, Kalium und Calcium bei Wasseranalysen (z. B. bei Wassern mit einer Gesamthärte von 17 bis etwa 500) unter Verwendung des Flammenspektrophotometers nach Beckmann haben Ph. W. West, P. Folse und D. Montgomery[2] beschrieben.

Zur Bestimmung von Natrium wird zu 25 ml der Wasserprobe 1 ml einer Strahlungspufferlösung hinzugesetzt, die Mischung innig vermischt und im Flammenphotometer in bekannter Weise untersucht. Die Pufferlösung besteht bei der Prüfung des Wassers auf Natrium aus einer mit $CaCl_2$, KCl und $MgCl_2$ gesättigten wäßrigen Lösung, bei der Bestimmung des Kalium aus einer an $CaCl_2$, NaCl und $MgCl_2$ gesättigten wäßrigen Lösung.

Vor Ausführung der Analyse werden Eich- oder Arbeitskurven mit Standardlösung von NaCl bzw. KCl bzw. $CaCl_2$ aufgestellt. Die Standardlösungen enthalten je 0,5 mg Metall im ml. Aus den Untersuchungen ergab sich, daß wechselnde Mengen von Anionen wie Cl oder SO_4 auf die Genauigkeit der Ergebnisse keinen Einfluß haben. Für die Emissionsmessungen wurden die Wellenlängen 589, 767 und 556 mμ benutzt.

Bei der Durchführung der Analysen können Konzentrationsunterschiede von 1 oder 2 Teilen pro 1 Million für Natrium oder Kalium und 3 oder 4 Teile pro 1 Million für Calcium leicht festgestellt werden, so daß diese Analysenmethode für Wässer durchaus geeignet ist. Meyer-Wildhagen.

Bei der flammenphotometrischen Bestimmung von Natrium- und Kaliumoxyd in Portlandzement und dessen Rohmaterialien erhält man, wie Untersuchungen von W. R. Eubank und R. H. Bogue[3] ergeben, Übereinstimmung auf 0,01—0,02% mit den auf sorgfältigstem gravimetrischen Wege gefundenen Werten, wenn man die Eichung mit Lösungen ausführt, welche annähernd den gleichen Calcium- und Salzsäuregehalt haben wie die zu untersuchenden Lösungen. Hierdurch wird die Viscosität, welche von großem Einfluß auf die Resultate ist, auf den erforderlichen Wert gebracht. Es ist dann nicht nötig, die Eichung mit Standardzementen vorzunehmen. Die Messungen wurden mit einem Perkin-Elmer-*Flammenphotometer* Modell 52 ausgeführt.

[1] Proc. Soc. exper. Biol. a. Med. **71**, 570 (1949).
[2] Analytic Chemistry **22**, 667 (1950).
[3] J. Res. National Bureau of Standards **43**, 173 (1949).

Für die Bestimmung wird 1 g Zement mit 10—25 ml Wasser verdünnt, mit 5 ml Salzsäure in einem Guß versetzt und die Lösung sofort mit 50 ml Wasser verdünnt. Klumpen sind mit einem abgeplatteten Glasstab zu zerdrücken. Nach 15 min langem Erwärmen auf dem Dampfbad wird in einen 100 ml-Meßkolben filtriert, mit Wasser nachgewaschen und nach dem Erkalten zur Marke aufgefüllt. Man vergleicht mit Standardlösungen, deren Zusammensetzung der des zu untersuchenden Materials möglichst ähnlich ist. Weitere Einzelheiten sind aus der Originalarbeit zu entnehmen. A. Eichler.

F. M. Biffen[1] untersuchte die *flammenphotometrische Bestimmung von Kalium und Natrium in Glas- und Tonmaterialien*. Nach diesen Untersuchungen ist es wichtig, auf möglichst gleichbleibenden Calciumgehalt im wäßrigen Probeauszug zu achten. Die Einwaage von 0,5 g feingepulvertem Material vermischt man innig mit 4 g Calciumcarbonat von bekanntem niedrigen Alkaligehalt und mit 0,5 g Ammoniumchlorid und erhitzt in einem mit gut passendem Deckel versehenen und in einen Asbestring eingesetzten 30 ml-Platintiegel. Die abgekühlte gesinterte Masse löst man in einem Becher aus alkalifreiem Glase vollständig auf, wobei man einen Niederschlag von Calciumhydroxyd mit ein paar Tropfen Säure verhindert. Die Lösung filtriert man, wäscht mit heißem Wasser nach und bringt auf 250 ml. In 1 Million Teilen dieser Lösung sollten 1500—1800 Teile CaO und 100 Teile Lithium enthalten sein. Ein Blindmuster sowie Lösungen für die Eichkurve behandelt man in genau gleicher Weise. Man mißt mit dem Flammenphotometer wie üblich, wobei man mit Manometer den möglichst gleichmäßigen Zustrom von Acetylengas und Preßluft kontrolliert. H. Zellner.

Die Bestimmung von Natrium und Kalium im Blutserum und Urin mit Hilfe der Flammenphotometrie wird von A. F. Willebrands jr.[2] beschrieben. Zur Natriumbestimmung müssen Serum und Harn 100fach verdünnt werden, zur Kaliumbestimmung verdünnt man Serum 25fach, Urin 100fach. Die gelbe Natriumlinie wird mit einer Selensperrschichtzelle, die Kaliumdoppellinie mit einer gasgefüllten Caesiumzelle gemessen. Die zerstäubte Flüssigkeit wird direkt in eine Butanflamme eingeblasen. Zeichnung hierüber und ausführliche Tabellen im Original. K. Hinsberg.

Ionenaustauscher als Hilfsmittel in der analytischen Chemie. Die Ionenaustauscher auf der Grundlage von Kunstharzen, z. B. die Wofatite[3], reagieren mit Elektrolytlösungen *stöchiometrisch* in umkehrbarer Weise. Die in der analytischen Chemie fast ausschließlich angewendeten Kationenaustauscher binden aus den mit ihnen in Berührung kommenden Lösungen die Kationen und geben eine äquivalente Menge H^+-Ionen an die Lösung ab, während die Anionen in der Lösung bleiben. Da sich der Ionenaustausch bei verdünnten, etwa normalen Lösungen nach dem Massenwirkungsgesetz vollzieht, so muß, um die Umsetzung vollständig zu machen, ein genügender Überschuß des Austauschers (At) angewendet werden.

Um die für eine Umsetzung nötige Menge eines At zu ermitteln, muß dessen „*Austauschkapazität*" bestimmt werden. Hierunter werden die mval je g trockener At-Substanz verstanden, die diese binden kann.

Der At wird zu diesem Zweck in bekannter Weise vorbehandelt und solange mit dest. Wasser ausgewaschen, bis dieses völlig neutral abläuft. Der At wird dann bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, was am besten im Vakuum über P_2O_5 ge-

[1] Analytic. Chemistry **22**, 1014 (1950).

[2] Rec. Trav. chim. Pays-Bas et Belg. (Amsterd.) **69**, 799 (1950).

[3] Griessbach, R.: Beiheft zu d. Zeitschr. d. Ver. Deutsch. Chemiker Nr. 31 (1939); Angew. Chem. **52**, 215 (1939).

schieht. Nun wird eine gewogene Probe des trockenen At in Wasser quellen gelassen und nach dem Abgießen des überschüssigen Wassers mit einer gemessenen Menge einer Natriumchloridlösung bekannter Stärke geschüttelt. Die Lösung wird abfiltriert und der At mit dest. Wasser so lange gewaschen, bis dieses neutral reagiert. Filtrat und Waschwasser werden zu einem bestimmten Volumen aufgefüllt, und in einem aliquoten Teile davon wird die freie Säure durch Titration mit 0,1 n Lauge titriert. Der Verbrauch an Maßlösung, umgerechnet auf mval je g trockenen At, gibt das Maß für die Austauschkapazität. Diese beträgt für die Wofatite etwa 2 mval/g.

Bezüglich der allgemeinen Arbeitsweise mit At wird auf frühere Veröffentlichungen verwiesen[1] [2]. Es sei noch auf die für quantitative Zwecke sehr empfehlenswerte Säulenform gemäß Abb. 1 aufmerksam gemacht[3]. Schließlich muß noch bemerkt werden, daß eine Korngröße des At von 0,5 mm am zweckmäßigsten ist. Handelsübliche At. werden gemahlen und gesiebt[4].

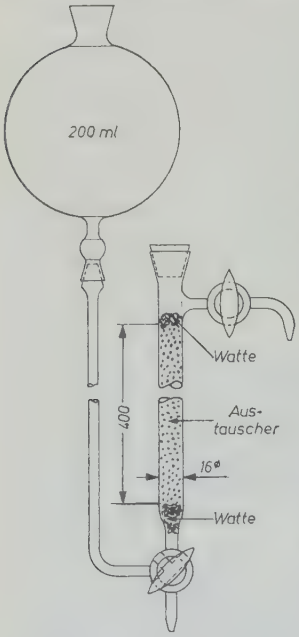


Abb. 1. Austauschersäule.

Soll ein Kationen-At. nicht als Säure sondern als Neutral-At. wirken, so wird er nach der Aktivierung mit Säure mit einer konzentrierten Lösung des betr. Salzes behandelt, dessen Kation später ausgetauscht werden soll, also z. B. mit NaCl- oder mit NH_4Cl-Lösung. Das vom At. gebundene Kation kann durch Auswaschen mit Wasser nicht entfernt werden, die NH_4^+-Form läßt sich ohne Zersetzung bei 100° trocknen, was auch von der H^+-Form gilt.

Bisweilen enthalten die At. im Anlieferungszustand Eisen (z. T. als Rost aus der Verpackung). Dieses muß durch erschöpfende Behandlung mit etwa 10mal erneuerter 25%iger Salzsäure entfernt werden.

Bestimmung von Anionen nach Abtrennung der Kationen. Nach Samuelson lassen sich die in Neutralsalzen gebundenen Anionen grundsätzlich durch Titration der Lösung, die einen Kationen-At. in dessen H^+-Form passiert hat, mit eingestellter Lauge bestimmen. Bei Vorliegen einer Mischung zweier Neutralsalze kann eine Differenztitration (siehe unten) stattfinden. So hat Samuelson Sulfat in Na-, NH_4-, Mg-, Zn- und Co-Sulfat bestimmt[1, 5]. Bei Natriumsulfat wird die Bestimmung durch die Anwesenheit von Zucker, Glycerin oder Alkohol nicht gestört. Auch in Spinnbädern der Kunstseideindustrie und in technischem Aluminiumsulfat[6] kann die Sulfatbestimmung nach dem At.-Verfahren erfolgen.

Differenztitration. Diese ist besonders dann angebracht, wenn in der durchlaufenden Säurelösung Salzsäure neben einer anderen Säure vorhanden ist. Man

[1] Samuelson, O.: diese Z. **116**, 328 (1939).

[2] Klement, R.: diese Z. **127**, 2 (1944).

[3] Kortüm, G., M. Kortüm-Seiler u. B. Finckh: Angew. Chem. **58**, 37 (1945). — Der Berichterstatter ersetzt das Zulaufrohr durch eine nicht zu enge Capillare, wodurch der tote Raum verkleinert wird.

[4] Samuelson, O.: Svensk. kem. Tidskr. **54**, 124 (1942).

[5] Samuelson, O: Sv. kem. Tidskr. **54**, 124 (1942).

[6] Samuelson, O.: Sv. kem. Tidskr. **51**, 195 (1939).

titriert die Summe beider Säuren alkalimetrisch und die Salzsäure in einer anderen Probe mit Silbernitrat-Lösung. Wenn die andere Säure nicht flüchtig ist, kann die Säurelösung zur Vertreibung der Salzsäure eingedampft und die nichtflüchtige Säure ebenfalls alkalimetrisch bestimmt werden.

Die *Genauigkeit* ist bei diesen und den folgenden Bestimmungen ganz ausgezeichnet.

Die *gravimetrische Bestimmung von Sulfat als Bariumsulfat* wird bekanntlich durch in der Fällungslösung anwesende Kationen, wie $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Ca^{\cdot\cdot}$ erheblich gestört. Durch Anwendung von At.[1] lassen sich viele Schwierigkeiten vermeiden. Die Umsetzung einer irgendwie verunreinigten Sulfatlösung mit einem Kationen-At. erzeugt eine äquivalente Menge reiner Schwefelsäure, die, in üblicher Weise gefällt, einen reinen Bariumsulfatniederschlag liefert. Etwa anwesende Salpetersäure kann durch Eindampfen der Durchlauflösung entfernt werden. Bei Gegenwart von Phosphorsäure muß selbstverständlich bei der Bariumsulfatfällung die übliche Vorsicht walten gelassen werden. Bei Vorliegen wasserlöslicher Sulfate der genannten Kationen kann auch die entstehende freie Schwefelsäure ohne weiteres alkalimetrisch bestimmt werden. Das neue Verfahren ist besonders empfehlenswert für die Analyse von Pyrit.

Arbeitsvorschrift für Pyrit. Die Probe wird in üblicher Weise nach Lunge-Berl gelöst. Ein aliquoter Teil der verdünnten und filtrierten Lösung wird in 20—30 min durch den At. filtriert. Der Durchlauf ist nicht völlig eisenfrei, aber es sind mindestens 99% des ursprünglich vorhandenen Eisens durch den At. gebunden worden, während dieser keine Spur Sulfat aufgenommen hat. Durchlauf und Waschwasser werden wie üblich mit Bariumchlorid gefällt.

Bemerkungen. Bei der Sulfatbestimmung in Gegenwart von $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ können dadurch Komplikationen eintreten, daß sich komplexe Chromsulfate bilden können. Hierdurch gelangt ein Teil des Chroms in den Durchlauf und ein Teil der Schwefelsäure in das Eluat. Somit werden also zu niedrige Sulfatwerte erhalten. Diese Komplikationen treten aber nur bei *grünen* Chrom(III)-salzlösungen auf, *violette* Lösungen geben richtige Werte, allerdings auch nur, wenn bei niedrigen Temperaturen gearbeitet wird. Bei dreiwertigem Eisen spielt die Komplexbildung keine Rolle. Nur wenn neutrale Lösungen von reinem Ammoniumeisenalaun angewendet werden, können Komplikationen durch Bildung basischer Eisen(III)-sulfate dadurch eintreten, daß Sulfat in komplexen Kationen gebunden wird[2]. Die Hydrolyse von Berylliumsulfat stört den quantitativen Ionenaustausch nicht[3].

Bestimmung von Phosphat. Wenn frisch gefällte Erdalkaliphosphatniederschläge mit einem Kationen-At. in dessen $H^{\cdot}$-Form geschüttelt werden, so lösen sie sich innerhalb von 2 min vollständig auf[4]. Die Lösung enthält die gesamte Phosphorsäure in freier Form, während die Kationen von dem At. gebunden worden sind. In gleicher Weise verhalten sich Mischungen von Phosphorsäure mit den Sulfaten von $Mn^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$ und $Ni^{\cdot\cdot}$. In Ergänzung früherer Versuche[5], die sich mit der Trennung von $Mg^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ von PO_4''' befaßten, wurde die Trennung von $Li^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ von PO_4''' durchgeführt. Mit Ausnahme von $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ treten bei keinem der genannten Kationen Schwierigkeiten bei der Trennung auf. Mischungen von Chromalaun und Chromnitrat mit Phosphorsäure verhalten sich ebenfalls normal. Bei grünen Chrom(III)-salzlösungen oder vor der At.-Behandlung er-

[1] Samuelson, O.: Sv. kem. Tidskr. **52**, 115 (1940). Siehe auch Goehring, M., u. I. Darge: diese Z. **125**, 180 (1943).

[2] Samuelson, O.: Sv. kem. Tidskr. **57**, 159 (1945).

[3] Djurfeldt, R., J. Hansen u. O. Samuelson: Sv. kem. Tidskr. **59**, 17 (1947).

[4] Samuelson, O.: Sv. kem. Tidskr. **57**, 163 (1945).

[5] Samuelson, O.: diese Z. **116**, 328 (1939).

wärmten Mischungen ist eine vollständige Trennung nicht möglich, weil infolge Bildung komplexer Kationen ein Teil der Phosphorsäure vom At. gebunden wird.

Zur Bestimmung von *Phosphorsäure in Phosphaterzen* benutzen HELRICH und RIEMAN[1] ebenfalls das At.-Verfahren. Die entstehende freie Phosphorsäure wird alkalimetrisch bestimmt. Es lassen sich zwei Analysen in knapp 4 Std ausführen, wovon allein 3 Std für das Eindampfen der Lösungen und Trocknen der Rückstände nötig sind. Die Genauigkeit des Verfahrens ist sehr gut.

Reagenzien. Pufferlösungen: a) pH = 4,63: 17 ml 1,3 m Natriumacetatlösung, 25 ml n Essigsäure, 360 ml Wasser und 3 Tropfen Methylrotlösung; b) pH = 8,98: 130 ml 0,1 n Boraxlösung, 40 ml 0,1 n Salzsäure, 230 ml Wasser, 3 Tropfen Methylrot- und 1 Tropfen Phenolphthalein-Lösung.

Arbeitsvorschrift. Die 40 cm lange At.-Säule wird mit etwa 170 ml At. gefüllt[2] und mit Leitungswasser ausgewaschen. Das Einfahren geschieht mit 500 ml n Salzsäure und das Auswaschen mit 300 ml dest. Wasser.

450—550 mg Phosphaterz werden in einem 150 ml fassenden Becherglase mit 15 ml 12 n Salzsäure 30 min lang in schwachem Sieden gehalten. Die Lösung wird auf einem Dampfbade zur Trockene verdampft und noch 1 Std länger darauf erwärmt. Man fügt nun 2 ml 6 n Salzsäure und 98 ml Wasser hinzu, bringt die Lösung auf die Säule, läßt in 10 min durchlaufen und fängt den Durchlauf auf. Die Säule wird mit 300 ml Wasser nachgewaschen, das man ebenfalls auffängt. Nach Zusatz von 3 Tropfen Methylrot gibt man 18 n Natronlauge bis zur Gelbfärbung zu und danach sofort tropfenweise n Salzsäure, bis die Lösung leicht rosa ist. Man stellt nun die Lösung mit 0,1 n Salzsäure auf den pH-Wert 4,63 unter Vergleich mit der Pufferlösung a) ein, gibt 1 Tropfen Phenolphthalein-Lösung zu und titriert mit 0,1 n Natronlauge bis zum pH-Wert 8,98, den man mit dem Vergleichspuffer b) kontrolliert.

Bemerkung. Das Eindampfen der Lösung ist zur Vertreibung der Flußsäure nötig, da durch deren Anwesenheit infolge ihrer Pufferwirkung falsche Werte erhalten würden. Das Erwärmen des Trockenrückstandes auf dem Wasserbade dient dazu, die Kieselsäure so unlöslich zu machen, daß auch sie keinen Fehler durch Pufferung verursacht.

KORTÜM und Mitarbeiter[3] benutzen Wofatit KS, um $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen aus einer Lösung von Stahl oder Eisen vor einer colorimetrischen Phosphatbestimmung zu entfernen. Zur Vermeidung von Fehlern, die durch eine teilweise Zurückhaltung von Phosphat durch den At. infolge von Komplexbildung entstehen können, geben die Verfasser genaue Anweisungen, die im Original nachgesehen werden müssen.

Trennung verschiedener Anionen von verschiedenen Kationen. Bei Benützung eines Kationen-At. in der $H^{\cdot}$-Form kann *Cadmium* quantitativ aus Lösungen, welche Cl', Br', J', SO_4'', NO_3', ClO_3', ClO_4', PO_4''', Acetat und Oxalat enthalten, abgetrennt werden, ohne daß in irgendeinem Falle Störungen infolge von Komplexbildung auftreten[4]. Die frei werdenden Säuren werden im Durchlauf titriert. — In gleicher Weise kann die Trennung erfolgen bei den *Bromiden*, *Jodiden* und *Chloraten* des $Li^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ (grün und violett)[5]. Bei Bromid und Chlorat ist auch die Trennung von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ vollständig. *Bromat* und *Jodat* können mit einem $H^{\cdot}$-gesättigten Kationen-At. nicht abgetrennt werden, weil die beiden Anionen bei Berührung mit einem derartigen At. reduziert werden. — Da die polarographische Bestimmung von *Selenit*

[1] HELRICH, K., u. W. RIEMAN: Analytic. Chemistry **19**, 651 (1947).

[2] Die Autoren verwenden Amberlite I R 100 H. Amberlite entspricht im wesentlichen dem Wofatit.

[3] KORTÜM, G., M. KORTÜM-SEILER u. B. FINCKH: Angew. Chem. **58**, 37 (1945).

[4] SAMUELSON, O.: Sv. kem. Tidskr. **58**, 247 (1946).

[5] SAMUELSON, O.: IVA **17**, 5 (1946).

durch die Gegenwart von $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$ oder $Zn^{\cdot\cdot}$ gestört wird, scheidet SAMUELSON[1] die Kationen mit Hilfe eines At. ab, und er kann dann im Durchlauf das Selenit einwandfrei polarographisch bestimmen. — Bei den *Acetaten* und *Oxalaten* des $Li^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $NH^{\cdot}_4$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$ gelingt die Trennung der Kationen von den Anionen ebenfalls vollständig, so daß die freien Säuren im Durchlauf alkalimetrisch gemessen werden können[2]. Während bei Acetat auch die Trennung von $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ quantitativ ist, lassen sich diese Kationen von Oxalat nicht vollständig trennen, weil Komplexbildung eintritt. Ebenso verhalten sich $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen. Bei den schwachen Säuren ist eine unpolare Adsorption durch den At. zu bemerken, die jedoch durch größere Mengen von Waschwasser behoben werden kann[3].

Die Trennung der Kationen $Li^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $NH^{\cdot}_4$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$ von *Nitrat* und *Perchlorat* und die alkalimetrische Titration der entstehenden freien Säuren ist ebenfalls quantitativ möglich[4]. Auch die vollständige Trennung von $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ kann durchgeführt werden, selbst wenn die Lösungen auf 90° erwärmt waren.

Bestimmung von Kaliumnitrat in Schwarzpulver[4]. Etwa 10 g feingepulvertes Schwarzpulver wird mehrere Male mit Wasser ausgelaugt. 25 ml der filtrierten, auf 500 ml aufgefüllten Lösung läßt man durch eine At.-Säule laufen. Das erhaltene Filtrat und Waschwasser wird mit NaOH gegen Methylrot titriert. Dauer der Analyse ohne Auflösung 10 min.

Untersuchung von technischem Ammoniumnitrat[4]. 4—5 g des Produktes werden zu 500 ml aufgelöst und 25 ml dieser Lösung zur Analyse benutzt. Die zur Titration der entstehenden Salpetersäure erforderliche KOH wird gegen KCl eingestellt, das nach dem At.-Verfahren in die äquivalente Menge HCl übergeführt wird. — Auch Gemische von Ammoniumnitrat mit z. B. Trotyl können auf die angegebene Weise schnell analysiert werden.

Mikrochemische Bestimmungen können unter Anwendung entsprechend klein dimensionierter At.-Säulen ausgeführt werden. So hat WIESENBERGER[5] HCl, HNO_3 und H_2SO_4 in NaCl, KCl, KNO_3, K_2SO_4, Zn-, Mg-, Cu- und Ni-sulfat und in MOHRschem Salz bestimmt. Er hat außerdem nach der Verseifung von acetylierten Kohlenhydraten auf analoge Weise die Essigsäure aus der Verseifungslösung ermittelt[6]. SAMUELSON[7] hat Mikrobestimmungen mit Chloriden, Nitraten, Sulfaten und Perchloraten von Rb und Cs mitgeteilt.

Arbeitsvorschrift von WIESENBERGER. Die Substanz wird in einem Mikrobecher mit Schnabel in 2—3 ml Wasser gelöst und soviel mit 2 n Salzsäure vorbereiteter Wofatit K zugegeben, daß dessen Volumen etwa $^1/_4$ bis $^1/_3$ des Flüssigkeitsvolumens beträgt. Man rührt bei Chloriden und Nitraten 25 min, bei Sulfaten 35 min lang. Zur Vervollständigung des Umsatzes wird die Lösung durch eine 6 cm hohe Wofatitschicht filtriert, die sich in einem Mikrofilterröhrchen mit Glasfritte befindet. Das Filtrat wird in einem 100 ml-ERLENMEYER-Kolben aus Quarz aufgefangen. Das Wofatitfilter wird 10—15 mal mit je 1 ml Wasser nachgewaschen, wobei das Waschwasser der beiden letzten Spülungen abgesaugt wird. Hierzu befindet sich der Kolben in einem WITTschen Topfe, in dessen Deckelstutzen das Filterröhrchen

---

[1] SAMUELSON, O.: IVA **17**, 5 (1946).

[2] DJURFELDT, R., J. HANSEN u. O. SAMUELSON: Sv. kem. Tidskr. **59**, 14 (1947); siehe auch KLEMENT, R.: diese Z. **128**, 109 (1948).

[3] Siehe dazu ERLER, K.: diese Z. **129**, 209 (1949); **131**, 106 (1950).

[4] SAMUELSON, O.: Sv. kem. Tidskr. **57**, 158 (1945).

[5] WIESENBERGER, E.: Mikrochem. **30**, 176 (1942).

[6] WIESENBERGER, E.: Mikrochem. **30**, 253 (1942).

[7] SAMUELSON, O.: Teknisk Tidskr. **76**, 561 (1946).

mittels eines Gummistopfens eingesetzt ist. Die freie Säure wird mit 0,01 n Natronlauge gegen Methylrot titriert. Die Wofatitschicht reicht für 20—30 Analysen.

Bestimmung von Kationen nach Abtrennung der Anionen. Bei der Bestimmung gewisser Kationen können störende Anionen leicht mit Hilfe von At. entfernt werden. Es wird am besten ein Kationen-At. in der H^+-Form benutzt, der die zu bestimmenden Kationen bindet. Nach der Eluierung mittels Salzsäure werden die Kationen in der reinen salzsauren Lösung in üblicher Weise bestimmt. Im Durchlauf kann unter Umständen die freie Säure alkalimetrisch ermittelt werden.

Bestimmung von K in Gegenwart von Schwefelsäure. Nach Runeberg[1] braucht das salzsaure Eluat, wenn nur K vorliegt, nur eingedampft, der Rückstand bei 130° getrocknet und das Chlorid argentometrisch nach Mohr bestimmt und auf K umgerechnet zu werden. Liegen mehrere Kationen vor, so wird das K als Perchlorat gefällt. — Das Verfahren ist für die Untersuchung von Kalidüngemitteln gut anwendbar.

Zur Bestimmung von Alkalien in Gegenwart von Phosphorsäure muß diese entfernt werden. Man läßt nach Runeberg und Samuelson[2] die Probelösung über einen Kationen-At. laufen, der die Kationen bindet, während die freie Phosphorsäure (nebst etwa vorhandenen anderen Säuren) in den Durchlauf gelangt. Nach dem Auswaschen der Schicht mit dest. Wasser eluiert man die Alkalien mittels 5 n Salzsäure und bestimmt diese in der salzsauren Lösung auf bekannte Weise.

Bestimmung von Al und Fe in Gegenwart von Phosphorsäure. Für diese in der Praxis häufig vorkommende Analyse sind mehrere Arbeitsweisen bekannt, die zeitraubend und unsicher oder die nur Näherungsverfahren sind. Unter Anwendung von Kationen-At. kann man viel einfacher und mit größerer Genauigkeit zum Ziele gelangen[3].

Arbeitsvorschrift. 20 g Rohphosphat werden mit 100 ml konz. Salzsäure und 50 ml konz. Salpetersäure 1 Std lang im Becherglase gekocht. Nach dem Eindampfen wird der Rückstand mit 100 ml Wasser und 15 ml konz. Salzsäure aufgekocht. 50 ml der filtrierten und auf 1000 ml aufgefüllten Lösung werden mit einem Kationen-At. behandelt. Das Auswaschen der Phosphorsäure erfolgt am besten mit 200—250 ml angesäuertem Wasser (0,015 n HCl), um Hydrolyse zu vermeiden[4]. Man eluiert mit 200—250 ml 6 n Salzsäure und fällt in dieser Lösung Al und Fe mittels Ammoniaks. Die Dauer einer Analyse beträgt etwa 1½ Std, bei Reihenanalysen ist der Zeitbedarf kleiner.

Bemerkungen. Im Vergleich mit dem Molybdatverfahren zur Entfernung der Phosphorsäure[5] zeigen die Werte nach dem At.-Verfahren gute Übereinstimmung, während die Werte nach Glaser[6] niedriger sind, was darin begründet ist, daß das Glasersche Verfahren ein Näherungsverfahren ist. — Im Filtrat der NH_3-Fällung können Ca, Mg und Alkalien bestimmt werden, was eine Vereinfachung der Analyse bedeutet. — Im Durchlauf nebst Waschwasser kann die Phosphorsäure nach dem Eindampfen alkalimetrisch bestimmt werden.

Bestimmung von Na und K in komplexen Cyaniden. Beständige komplexe Schwermetallcyanide lassen sich durch einen Kationen-At. in der H^+-Form quantitativ in die freie komplexe Säure und in das vom At. gebundene Alkalimetallkation zerlegen. Samuelson[7] hat auf diese Weise Bestimmungen von Na bzw. K

[1] Runeberg, G.: Sv. kem. Tidskr. **57**, 114 (1945).

[2] Runeberg, G., u. O. Samuelson: Sv. kem. Tidskr. **57**, 91 (1945). — Klement, R., u. R. Dmytruk: diese Z. **128**, 106 (1948), trennen Na von Phosphorsäure mittels eines Anionenaustauschers.

[3] Samuelson, O.: Sv. kem. Tidskr. **52**, 241 (1940).

[4] Samuelson, O.: Sv. kem. Tidskr. **54**, 131 (1942).

[5] Stutzer, A.: Angew. Chem. **3**, 43 (1890).

[6] Glaser, E.: Angew. Chem. **2**, 636 (1889).

[7] Samuelson, O.: Sv. kem. Tidskr. **57**, 165 (1945).

in den Verbindungen $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3\,H_2O$, $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2\,H_2O$, $K_3[Co(CN)_6]$, $K_3[Cr(CN)_6]$, $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2\,H_2O$ und $K_4[W(CN)_8] \cdot 2\,H_2O$ mit bestem Erfolge ausgeführt.

Die Alkalibestimmung kann nach 3 verschiedenen Verfahren erfolgen: 1. durch Berechnung aus dem Laugeverbrauch des Durchlaufes, 2. durch Eluieren des At mit HCl, Eindampfen der Lösung und Wägung des Rückstandes von Alkalichlorid, 3. durch Lösen des nach 2. erhaltenen Alkalichlorides in Wasser, Behandlung mit einem Kationen-At. und Titration der erhaltenen Salzsäure mit NaOH. Alle drei Verfahren liefern untereinander übereinstimmende Werte. Nur bei $K_3[Cr(CN)_6]$ ist das Verfahren 1. nicht anwendbar, weil die freie Säure zersetzlich ist.

Das Verfahren läßt sich auch zur Trennung von Na und K von Fe und Co anwenden. Hierzu werden die Schwermetalle in komplexe Cyanide übergeführt. Die Mischung wird über den At. filtriert, das gebundene Alkalimetall mittels Salzsäure eluiert und in der Lösung bestimmt.

Arbeitsvorschrift. Die Lösung, welche Fe bzw. Co und Alkalien enthält, wird in eine zuvor mit NH_3 neutralisierte Lösung von etwa 7 Mol HCN je Atom Fe bzw. Co eingegossen. Nach dem Auflösen des zuerst entstehenden Niederschlages oxydiert man mit H_2O_2 und kocht einige Minuten. Die abgekühlte Lösung gibt man auf den At. Eisen reduziert man mittels Ammoniumsulfites zur zweiwertigen Stufe.

Zur *Bestimmung von Alkalimetallen in Gegenwart von Vanadium* mit Hilfe des At.-Verfahrens läßt man die Lösung wegen der Zersetzlichkeit der freien Vanadinsäure über einen mit NH_4-Ionen gesättigten Kationen-At. (siehe S. 204) laufen[1]. Die sonstige Arbeitsweise ist die übliche, und die erhaltenen Ergebnisse sind ausgezeichnet.

Bei der *Bestimmung von Alkali in Gegenwart von Chromat, Molybdat, Wolframat, Phosphormolybdat, Phosphorwolframat und Silicowolframat* benutzen Runeberg und Samuelson[2] einen mit $NH_4^{\cdot}$-Ionen gesättigten Kationen-At., weil Chromat in saurem Medium auf den At. oxydierend wirkt bzw. weil die anderen Säuren Zersetzung erleiden[3].

Selbstverständlich können alle vorstehend genannten Trennungen auch in der *qualitativen Analyse* verwendet werden[4]. R. Klement.

A. Futterknecht[5] erläutert in einer Übersicht die Konstitution und Wirkungsweise der Austauscher und gibt Vorschriften für die Bestimmung der Gesamtmenge der austauschfähigen Ionen, sowie für die Bestimmung des Austauschkoeffizienten und des praktischen Austauschvermögens der Stoffe. Schließlich werden an Hand von 49 Literaturstellen erprobte Anwendungsmöglichkeiten des Austauschverfahrens kurz aufgezählt, wobei besonders darauf hingewiesen wird,

[1] Samuelson, O.: Sv. kem. Tidskr. **51**, 202 (1939).

[2] Runeberg, G., u. O. Samuelson: Sv. kem. Tidskr. **57**, 250 (1945).

[3] Klement, R., u. B. Sansoni führen Trennungen von Molybdat von Schwermetallen mit $H^{\cdot}$-At. dadurch aus, daß sie das Molybdat durch Zusatz von Citronensäure in eine solche komplexe Form bringen, daß es die Säule quantitativ passiert, während Schwermetallkationen, z. B. $Cu^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $VO^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ (violett) u. a. von dem At. gebunden werden (unveröffentlichte Versuche).

[4] Samuelson, O.: diese Z. **116**, 328 (1939). — Klement, R.: diese Z. **127**, 2 (1944). — Samuelson, O., R. Djurfeldt u. A. Scholander: Elementa **30**, 107 (1947).

[5] Chim. anal. **32**, 306 (1950).

daß das Austauschverfahren das einzige Mittel ist, um die künstlich erzeugten radioaktiven Isotopen der *seltenen Erden* rasch zu reinigen und voneinander zu trennen[1].

Yang Jeng-Tsong[2] führte *Untersuchungen* an zwei französische *Harzaustauschern* aus, und zwar an dem Harz C. P. (ACFI), das mit 6%iger Salzsäure als Kationenaustauscher aktiviert wurde, und an dem Harz ADMB ACFI), das mit 2%iger Sodalösung als Anionenaustauscher aktiviert wurde. Das erste Harz vermag nur Kationen, das zweite nur Anionen zurückzuhalten. Mit Hilfe der Methode der radioaktiven Indicatoren wurde das Gesamtadsorptionsvermögen der Säulen für Kationen und für Anionen bestimmt, Es ergab sich, daß das Austauschvermögen für Kationen mit steigender Wertigkeit der Kationen sinkt und zwar werden die Ionen ungefähr umgekehrt proportional der Wertigkeit adsorbiert; für die Aufnahme der Anionen konnte keine bestimmte Gesetzmäßigkeit gefunden werden. SeO_4^{-2} wird überhaupt nicht aufgenommen, bei AsO_4^{-3} und PO_4^{-3} konnte das Maximum der Aufnahmefähigkeit nicht erreicht werden. Von der Gesamt-Ionenkonzentration der Lösung ist die Adsorptionsfähigkeit unabhängig.

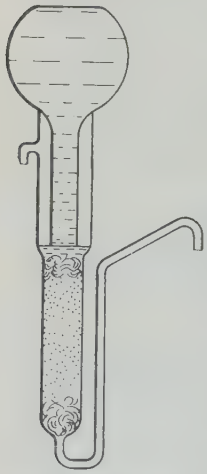


Abb. 1. Austauschersäule nach Guntz.

Die Anwendbarkeit der Austauscher für Zwecke der Metalltrennung gründet sich auf die bekannte Tatsache, daß die durch Adsorption fixierten Ionen mit verschiedener Geschwindigkeit eluiert werden. Das Verfahren wurde bereits früher[3] mit Erfolg zur Trennung der radioaktiven Isotopen *der seltenen Erden* angewendet, die zunächst in der Austauschsäule fixiert und dann unter gewissen Bedingungen mit Lösungen von Carbonsäuren nacheinander eluiert werden. Yang Jeng-Tsong[2] führte Versuche mit Radio-Yttrium $^{90}_{39}$, Radio-Lanthan $^{140}_{57}$, sowie mit inaktivem Yttrium durch, die in Form ihrer Chloridlösungen auf die Austauschersäule aufgegeben wurden. Zur getrennten Eluierung erwies sich eine Lösung 5%iger Citronensäure als geeignet, die man mit konzentriertem Ammoniak auf p_H 2,75 gebracht hatte. Bei einer Geschwindigkeit der Eluierungsflüssigkeit von 3 ml/min wird Yttrium in den ersten 250 ml praktisch vollständig eluiert, während Lanthan noch fast gar nicht in Lösung geht. Man kann also die beiden Metalle auf diesem Wege sehr einfach und rasch voneinander trennen.

A. A. Guntz[4] berichtet über die *Anwendung der Ionenaustauscher in der Önologie.* Zur Bestimmung des Gesamtsäuregehaltes des Weines benutzt man eine Säule von 12—13 cm Höhe und 13—14 mm ∅, die man mit dem Kationenaustauscher füllt. (Der Verfasser verwendet den Austauscher Amberlit IR 100 H, Anal. Grad.) Man verdünnt den Wein auf das Doppelte bis dreifache seines Volumens und läßt die Lösung mit der Geschwindigkeit von etwa 5 ml je Minute durch die Säule tropfen. Es wird die in Abb. 1 wiedergegebene einfache Vorrichtung angewendet, um das Niveau der Flüssigkeit auf gleicher Höhe zu halten — der

[1] M. L. Eidinoff, J. Chem. Phys. **15**, 527 (1947). — E. R. Tompkins, F. H. Spedding, D. H. Harris, J. A. Marinsky, B. E. Kettele u. Mitarb., J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2769, 2777, 2781, 2786, 2792, 2800, 2812, 2859 (1947).

[2] Analytica Chimica Acta **4**, 59 (1950).

[3] Vgl. das vorstehende Referat.

[4] Chim. anal. **32**, 246 (1950).

nach unten offene Kolben. Wenn dieser leer geworden ist, wäscht man die Säule mit Wasser nach (es sind etwa 25—30 ml Wasser notwendig) und bestimmt in der Flüssigkeit die Gesamtmenge der Säure durch Titration mit Lauge. Nach wiederholter Benutzung wird die Säule mit n Salzsäure oder n Schwefelsäure regeneriert.

Läßt man den Wein zuerst durch einen Kationenaustauscher, dann durch einen Anionenaustauscher fließen, so verbleiben in der Lösung nur die nicht ionisierten Bestandteile, hauptsächlich Glycerin, Zucker, Farbstoffe. Man kann darin sehr einfach den Extrakt des Weines bestimmen.

Zum Schluß diskutiert der Verfasser die Möglichkeiten, um den Wein im Keller mit Austauschern zu säuern oder zu entsäuern. A. Kurtenacker.

J. Beukenkamp und W. Riemann[1] *trennen Natrium, Kalium und Magnesium voneinander* durch Adsorption an einen Kationenaustauscher und nachfolgende Elution durch verdünnte Salzsäure. Die Elution dauert — bei einer Ausflußgeschwindigkeit von 0,6 ml/min/cm² — 5 Std. Natrium und Kalium können leicht maßanalytisch bestimmt werden. Untersucht wurden Mischungen mit einem Gehalt an Natrium von 3,5—350 mg, Kalium 1,7—150 mg, Magnesium 47—85 mg. Der absolute Fehler betrug bis zu ± 0,6 mg. Schwefelsäure stört nicht.

Apparatur: Die Adsorptionssäule aus Borosilicatglas hatte einen Querschnitt von 3,8 cm² und war mit 59,5 g getrocknetem kolloidalem Austauscherharz „Dowex 50" von einer Glasfritte mittlerer Porenweite an 59 cm hoch gefüllt. Das Adsorptionsmittel wurde vorher mehrmals durch Dekantieren mit je 1 l Wasser gewaschen, bis die überstehende Waschflüssigkeit klar blieb. Nach der Füllung wird das Harz durch Waschen mit verdünnter Salzsäure in die Wasserstoff-Form umgewandelt. — Methode: Man gibt die Proben in 5 ml 0,7 mol Salzsäure gelöst auf die Säule und spült mit möglichst wenig Säure nach. Man zieht die Flüssigkeit soweit ab, daß der Flüssigkeitsspiegel gerade mit der Oberfläche des Adsorptionsmittels zusammenfällt. Dann wird mit der 0,7 m Salzsäure eluiert, indem man die Säure mit einer Geschwindigkeit von etwa 0,6 ml je min und cm² Fläche durch die Säule fließen läßt. Das Eluat wird fraktionsweise in Meßzylindern aufgefangen. Die ersten 370 ml werden verworfen. Die nächsten 160 ml enthalten das Natrium, die folgenden 190 ml das Kalium. (Magnesium würde erst nach 1100 ml erscheinen. Etwa anwesendes Sulfat würde selbst bei einer Menge von 1,7 g durch die ersten 180 ml entfernt werden). Die beiden Hauptfraktionen werden zur Trockne verdampft und bei 140° nachgetrocknet, um den Hauptanteil der Salzsäure zu vertreiben. Den Rückstand löst man in Wasser. Den kleinen Rest an Salzsäure bestimmt man alkalimetrisch, das Gesamtchlor anschließend nach Mohr, die Menge des Alkalichlorids ergibt sich dann aus der Differenz. — Die Variation der Ausflußgeschwindigkeit von 0,36—0,66 ml/min/cm² hat nur unwesentlichen Einfluß. Erhöht man die Teilchengröße des Adsorptionsmittels auf 200—270 Maschen (pro Zoll), so fallen die Kalium- und Magnesiumfraktionen nahezu zusammen. Erst durch die Erhöhung der Temperatur auf 70° wird dann wieder eine Trennung der 3 Bestandteile erzielt. Für den Einfluß der Säurestärke haben sich bei gegebener Säule folgende empirische Beziehungen als angenähert gültig erwiesen: (Eluatvolumen bis zur Erreichung der maximalen Elution von Na^{+} bzw. K^{+}) · (Molarität der eluierenden Säure) ~ konstant; (Eluatvol. bis zur Erreichung der max. Elution von Mg^{++}) · (Molarit. der eluier. Säure)² ~ konstant. H. Mesech.

Eine Schnellmethode zur quantitativen Bestimmung des Gesamtsalzgehaltes von Wässern beschreibt J. P. Hilfiger[2], die auf der Verwendung von Kationenaustauschern beruht. Sie ist für serienmäßige Analyse in Salinen und ähnlichen Be-

[1] Analytic. Chemistry **22**, 582 (1950).

[2] Chim. anal. **32**, 226 (1949).

trieben sehr geeignet. Je nach der Salzkonzentration verwendet man eine mit 100 bis 250 g Harzaustauscher beschickte Säule von 1 m Länge und 7 cm Durchmesser für Gehalte bis zu 16 g/l. Für niedrige Gehalte unter 5 g/l genügt eine Säule von 2 cm Durchmesser und 50 g Harzfüllung; stärkere Lösungen werden verdünnt oder höhere Kolonnen dafür benutzt. Glaswollebauschen schließen die Füllung unten und oben ab, um ein Durchfallen im Auslauf und namentlich Wirbelbildung beim Einlauf zu verhindern. Vor Inbetriebnahme einer gebrauchten Füllung erfolgt Regeneration durch sehr langsames Durchwaschen mit 1 l 0,5 n Salzsäure pro 500 g Harzaustauscher, sodann mit destilliertem Wasser bis zur Neutralreaktion. Nunmehr kann die zu untersuchende Lösung durchlaufen, wobei man den Ablaufhahn auf 1 Tropfen/sec einstellt. Man fängt in einem Meßzylinder auf, der genau 10 ml n Lauge (bzw. 10 ml 0,1 n Lauge für Gehalte unter 5 g/l) und 5 Tropfen Methylorange enthält, rührt gut bis zum Umschlag, schließt dann den Ablaufhahn und liest das zugelaufene Volumen (= x ml) ab. Der gesuchte Gehalt ergibt sich, ausgedrückt in NaCl, zu g Salz/L $= \frac{584}{x}$ für n Lauge, bzw. $\frac{58{,}4}{x}$ für 0,1 n Lauge. H. Zellner.

Über die Anwendung von Ionenaustauschern (Sulforesorcin- und Sulfophenolharzen) bei der Bestimmung von Schwefel, Phosphor und Arsen in Nickel und Kupfer berichten Ju. Ju. Lur'e und N. A. Filippova[1].

Für die Bestimmung von Schwefel wird die Einwaage in Salpetersäure gelöst, die Lösung bis zur sirupähnlichen Konsistenz eingeengt und bei Einwaage von 2 g auf 100 ml und bei Einwaagen von 4 und 5 g auf 200 ml verdünnt und auf die Säule aufgegeben. Der Kationaustausch ist p_H-abhängig und bei der Trennung von Nickel bei p_H 6 vollständig. Die Einstellung des optimalen p_H-Wertes erfolgt durch Zugabe von Ammoniak. Die Kationitmenge beträgt 450—500 g. Nach der Filtration wird der Austauscher mit der 2—3fachen Menge Wasser gewaschen. Das Filtrat und die erste Hälfte des Waschwassers werden nach Zugake von 1 ml HCl (1 : 1) eingeengt, der Rückstand mit 1 ml HCl (1 : 1) angefeuchtet, in 10 ml Wasser gelöst und das Sulfat mit Bariumchlorid gefällt.

Die Bestimmung von Phosphor und Arsen im Filtrat erfolgt colorimetrisch nach Snell. Bei einem Arsen- bzw. Phosphorgehalt höher als 0,01 bzw. 0,005% wird eine Einwaage von 0,5 g Metall gewählt, wobei die Kationierung unmittelbar nach Auflösen des Metalles erfolgt. Bei niedrigerem Arsen- und Phosphorgehalt wird eine Einwaage von 2 g genommen. Vor der Filtration durch den Kationit wird eine Fällung mit Ammoniak unter Zugabe von 20 mg Eisen durchgeführt. Der Niederschlag wird in 10 ml 10 n H_2SO_4 gelöst, die Lösung auf 100 ml verdünnt und durch 50 g Sulfophenolharz filtriert. In einem Teil des Filtrates ermittelt man die Summe von Phosphor und Arsen nach der Molybdänblaumethode. In einem anderen Teil wird nach Reduktion des Arsens mit Natriumsulfit in saurer Lösung Phosphor nach der gleichen Methode bestimmt. A. Trofimow.

Die Bestimmung von Streptomycin in Nährlösungen kann nach H. M. Doery und E. C. Mason[2] mit Hilfe von Harzaustauschern vom Carboxyltyp (Amberlit IRC-50) durchgeführt werden. Die Natriumform des Amberlits wird hergestellt, indem man die H-Form mit 3 bis 4 Portionen gesättigter $NaHCO_3$-Lösung ins Gleichgewicht setzt. Man bringt den Austauscher dann mit hinreichend $NaHCO_3$-Lösung in die Säule von 12 mm Höhe und bedeckt noch mit der $NaHCO_3$-Lösung. Die Streptomycin-Brühe wird mit 0,2 m Na_2HPO_4-Lösung auf eine Konzentration von 20 bis

[1] Zavodsk. Labor. (Betriebslabor.) **7**, 771 (1949).

[2] Analytic. Chemistry **22**, 1038 (1950).

50 Einheiten/ml verdünnt, mit 0,2 n Natronlauge auf p_H 8,5 bis 9 eingestellt und dann zentrifugiert. Die Lösung kommt auf die Säule. Die Streptomycin-Kationen werden quantitativ adsorbiert und können durch 25 ml 0,2 n Salzsäure eluiert werden. Das Eluat ist frei von störenden Stoffen. Auf chemischem Wege kann das Streptomycin nach Hydrolyse mit 4 n Natronlauge bestimmt werden, wenn nach der Hydrolyse die Extinktion bei 322 mμ bestimmt wird.

Die Konzentration der Natronlauge ist ohne großen Einfluß, wenn aber die Amberlit-Säule mit Phosphatpufferlösung von p_H 7 aktiviert wird, gelangen störende Substanzen in das Eluat und es werden 130 bis 170% an Streptomycin wiedergefunden. Verglichen mit dem biologischen Test ist die Genauigkeit $\pm$ 5%, verglichen mit dem chemischen Test $\pm$ 3%. K. Hinsberg.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Literatur. R. Kattwinkel: *Grubengasanalyse im Kohlenbergbau.* VIII, 80 Seiten mit 30 Abbildungen. Verlag Walter de Gruyter & Co. Berlin 1950. Preis geb. DM 8,40.

Zunächst werden in dem Buch allgemeine Angaben über Grubenluft und -gase sowie über Grubenbrandgase gebracht. Dann wird die Technik der Probenahme, die Einrichtung des Wetterlaboratoriums und die Volumenmessung der Gase besprochen. Daran schließt sich die eingehende Erörterung der Bestimmung des Methans sowohl in methanarmen wie methanreichen Grubengasen, Methanbläsern und Erdgasen an. Nach kürzeren Angaben über die Bestimmung des Methans im Betrieb wird die Untersuchung der Brandgase und der Gase aus Brandfeldern auf Kohlensäure, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Methan, Kohlenoxyd und Olefine erörtert. Schließlich wird noch die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs sowie der Feuchtigkeit unter verschiedenen Bedingungen geschildert. Ein Anhang mit verschiedenen Tabellen beschließt das Buch.

Die Darstellung ist flüssig und klar, die neuesten Erfahrungen sind berücksichtigt. Überall empfindet der Leser die großen persönlichen Erfahrungen des Verfassers. Nur die analytischen Angaben könnten noch etwas ausführlicher gestaltet sein. A. Gehring.

Zur Kalium- und Natriumbestimmung in Kohlenaschen unterzogen R. Belcher und A. I. Nutten[1] die auf der Kobaltinitrit-Methode beruhenden Vorschriften von L. V. Wilcox[2] und M. A. Hamid[3] einer eingehenden Nachprüfung. Die 2. Methode erwies sich bei nicht zu hohen Genauigkeitsansprüchen als genügend reproduzierbar. Wenn man der Berechnung die Formel $K_2Na[Co(NO_2)_6]H_2O$ zugrunde legte und den Faktor 0,97 gebrauchte, war der maximale Fehler im Bereich von 10 bis 1 mg K gleich 0,09 mg. Dabei war gleichgültig, ob man die K-Bestimmung gravimetrisch oder nach Isolierung des Kaliums manganometrisch[2] durchführte. 1,0 g der Kohlenasche wurde nach dem Aufschlußverfahren von Lawrence Smith behandelt und von der auf 100 ml aufgefüllten Lösung wurden 25 ml für die K-Bestimmung genommen. H. Mesech.

[1] Analytica Chimica Acta (Amsterdam) **4**, 475 (1950).
[2] Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **9**, 136 (1937).
[3] Analyst **51**, 450 (1926); vgl. diese Z. **72**, 51 (1927).

Die Bestimmung von Phosphor in Bodenauszügen, die mit Natriumacetat als Extraktionsmittel gewonnen werden, haben H. J. Atkinson, R. F. Bishop und R. Levick[1] vervollkommnet. Der bei dem Verfahren von M. Peech und L. English[2] vorhandene Blindwert konnte durch Verwendung reinster, durch A-Kohle filtrierter Natriumacetatlösung erheblich verkleinert werden, die Arsenstörung wurde durch Reduktion zu Arsen(III) ausgeschaltet. 10 g lufttrockner, feingesiebter Boden wird mit 50 ml Natriumacetatlösung (58,54 g NaOH und 145,8 ml 99,5%ige Essigsäure, auf 2000 ml aufgefüllt, dann auf p_H 4,85 eingestellt) und mit $^1/_4$ g A-Kohle 30 min geschüttelt. (Die A-Kohle soll vorher mit 6 n Salzsäure gekocht, über Nacht warm gehalten, wiederholt mit viel Wasser dekantiert, filtriert und bei 118° getrocknet werden). 10 ml der durch ein trocknes Filter filtrierten Extraktionslösung vermischt man in einem Mischzylinder mit 2,5 ml 72%iger Perchlorsäure, verdünnt mit Wasser auf 18 ml, mischt und läßt abkühlen. Durch Zusatz von 2,5 ml 15%iger Natriumbisulfitlösung reduziert man über Nacht das fünfwertige Arsen zu Arsen(III). Man gibt dann nacheinander 0,8 ml der unten beschriebenen 1, 2, 4-Aminonaphtholsulfosäure-Lösung, 2 ml 5%ige $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\,H_2O$-Lösung und soviel Wasser hinzu, bis das Gesamtvolumen der Mischung 25 ml beträgt, und mischt jedesmal gründlich. Nach 15 min kann photoelektrisch unter Verwendung eines Rotfilters colorimetriert werden. Die durch einen Blindwert korrigierte Ablesung wird an Hand einer Eichkurve ausgewertet. Diese stellt man mit abgemessenen Mengen einer 4,39 mg%igen KH_2PO_4-Lösung her, die man mit der Natriumacetatlösung auf 100 ml verdünnt. Mit 10 ml dieser Lösung führt man dann die Arsensäurereduktion usw., wie angegeben, durch. — Das Reduktionsmittel für die Molybdänsäure bereitet man wöchentlich, indem man zu 88 ml 15%iger $NaHSO_3$-Lösung 0,25 g 1, 2, 4-Aminonaphtholsulfosäure und in Portionen von 1 ml zunächst 4 ml und dann tropfenweise weitere 1—3 ml 20%ige Na_2SO_3-Lösung zusetzt, bis die Lösung klar ist, und filtriert. H. Mesech.

Zur Phosphat-Bestimmung in Phosphatmineralien geben J. L. Kassner, H. P. Crammer und M. A. Ozier[3] ein Verfahren an, bei welchem ein Molybdat-Niederschlag von konstanter Zusammensetzung erhalten wird. Dieser Niederschlag kann mit einem besonders zusammengesetzten Mischindicator zum stöchiometrischen Endpunkt bei p_H 7,5 titriert werden. 1 P entspricht 23 Molen NaOH. Die größten Abweichungen bei dem Verfahren betragen 0,1 mg P_2O_5, die mittlere Abweichung beträgt 0,05 mg P_2O_5.

Reagenzien. Citratmolybdatlösung: A. Man löst 54 g NH_4NO_3, 52,6 g Citronensäure und 68 g $(NH_4)_6\,Mo_7\,O_{24} \cdot 4\,H_2O$ in 1360 ml Wasser. — B. 253 ml Salpetersäure (D 1,42) werden mit 310 ml Wasser verdünnt. — Man gießt Lösung A in Lösung B und klärt das Gemisch dann, indem man einige Tropfen Ammoniumphosphat-Lösung zugibt, 5—10 min kocht und über Nacht stehenläßt. Die klare Flüssigkeit wird abgezogen. *Mischindicator:* Man behandelt getrennt je 0,1 g Phenolrot und Bromthymolblau mit NaOH-Lösung im Achatmörser. Wenn sich der Indicator vollständig gelöst hat, bringt man den p_H-Wert mit Salpetersäure auf 7,5 und verdünnt auf 250 ml. Man mischt 40 ml der Bromthymolblaulösung mit 25 ml Phenolrotlösung und verwendet 0,5 ml des Lösungsgemisches für je 100 ml zu titrierender Lösung.

Der Faktor der carbonatfreien 0.3 n Natronlauge wird gegen Phathalsäure mit Phenolphthalein als Indicator eingestellt. 0.1 n Salpetersäure wird gegen die Lauge gestellt.

---

[1] Scient. agricult. **30**, 61 (1950).

[2] Soil sci. **57**, 167 (1944).

[3] Analytic. Chemistry **20**, 1052 (1948).

Ausführung: Man durchfeuchtet 1 g Probe mit 15 ml Wasser, fügt 5 ml Salpetersäure (1,4) und 10—20 ml 60—70%ige Perchlorsäure zu, erhitzt bis zum starken Rauchen der Perchlorsäure, hält 20 min in gelindem Sieden, um die Kieselsäure zu entwässern, verdünnt mit 75 ml Wasser, filtriert heiß in einen 250 ml-Kolben und wäscht zunächst mit verdünnter Salpetersäure, dann mit heißem Wasser. Die Kieselsäure wird wie üblich fluoriert, der Rückstand mit Natriumcarbonat geschmolzen und die Lösung der Schmelze mit der Hauptlösung im 250 ml-Kolben vereinigt. Man füllt zur Marke auf, versetzt 25 ml der Lösung mit 80 ml Citratmolybdatlösung, erhitzt, hält 2—3 min im Sieden, filtriert durch Filtertiegel und wäscht zuerst 4 –5mal durch Dekantieren mit je 20—25 ml 1%iger KNO_3-Lösung, dann 10 ml auf dem Filter mit derselben Lösung. Man gibt hierauf den Tiegel samt Niederschlag in den Becher zurück, löst in überschüssiger 0,3 n Natronlauge, fügt 1 ml Mischindicator zu, titriert mit 0,1 n Salpetersäure zur Gelbfärbung, nimmt den Tiegel aus der Lösung, verdünnt die Lösung auf etwa 200 ml und titriert nun im direkten Sonnenlicht oder im Licht der Tageslichtlampe mit 0,3 n Natronlauge bis zur bleibenden Hellpurpurfarbe zurück. (Vor Erreichen des Endpunktes wird die Lösung fast farblos). A. Kurtenanker.

Bei der Bestimmung von Phosphor in Eisenerz verwenden J. L. Kassner und M. Alice Ozier[1] eine Citratmolybdatlösung, deren Konzentration doppelt so hoch ist, als sie von J. L. Kassner, H. P. Crammer und M. Alice Ozier[2] für die Bestimmung von Phosphor in Phosphatmineralien angegeben wurde. Vor der Titration der ätzalkalischen Lösung des Niederschlags mit dem Mischindicator filtriert man zweckmäßig den aus dem Gooch-Tiegel stammenden Asbest ab. Der Titrationsendpunkt ist in der klaren Lösung besser zu sehen.

Bei *Durchführung der Bestimmung* wird die salzsauer-salpetersaure Lösung von 2 g Erz mit 12—15 ml 60 –70%iger Perchlorsäure abgeraucht, bis 5 min lang Perchlorsäuredämpfe weggegangen sind; der abfiltrierte Rückstand wird mit heißer 1%iger Salpetersäure und heißem Wasser ausgewaschen. Er muß in bekannter Weise verarbeitet werden. Das auf 80 ml gebrachte Filtrat versetzt man mit 100 ml Fällungsreagens, erhitzt, beläßt 5—10 min im Sieden und filtriert. Zunächst dekantiert man 3mal mit je 5 ml 1%iger Salpetersäure und wäscht dann auf dem Filter 10—12mal mit 1%iger Kaliumnitratlösung aus. Die weitere Behandlung erfolgt in bekannter Weise unter Beachtung der oben angegebenen Hinweise. A. Eichler.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung von organischem Kohlenstoff in Böden entwickelten K. L. Khanna, S. N. Prasad und P. B. Bhattacharya[3]. Sie beruht auf der Beobachtung, daß bei dem Bichromatverfahren die Änderung der Färbung des Titrationsgemisches von der Konzentration an organischem Kohlenstoff abhängt. Niedrigeren Konzentrationen entsprechen gelbe Färbungen, höheren in zunehmendem Maße ein Grün.

Zu 5 g der lufttrocknen und durch ein Sieb von 100 Maschen gebrachten Bodenprobe werden im 150 ml-Kolben 10 ml n Kaliumbichromat-Lösung und rasch 20 ml konzentrierter Schwefelsäure (D 1,84) zugegeben. Man rührt das Gemisch einige Minuten und kühlt 10 min mit Leitungswasser ab. Die überstehende klare Flüssigkeit kann, je nach C-Gehalt, alle Abstufungen zwischen gelb und grün zeigen. 2 ml der Flüssigkeit pipettiert man in einen 100 ml-Meßkolben und füllt auf. 10 ml dieser Stammlösung benutzt man zur colorimetrischen Messung im photoelektrischen Colorimeter unter Einschaltung des Blaufilters. Mehrere solcher Proben

[1] Analytic. Chemistry **22**, 194 (1950).

[2] Vgl. oben S. 214.

[3] Proc. Indian Acad. Sci. Sect. B, **30**, 11 (1949).

durchgeführt bei gleichzeitiger C-Bestimmung nach der Methode von A. Walkley und J. A. Black[1] ergaben gute Übereinstimmung.

Es wurde auch eine einfachere Mikrotechnik als Feldmethode ausgearbeitet. Hierzu wird 1 g der lufttrocknen Bodenprobe im Reagensglas mit 2 ml n Bichromatlösung und 4 ml konzentrierter Schwefelsäure, wie beschrieben, versetzt. Das Gemisch wird leicht geschüttelt und 10 min gekühlt. 2 ml der klaren Flüssigkeit werden im Glas mit Standardproben verglichen. Man kann, wie durch von 2 Personen ausgeführten Bestimmungen belegt wird, mit ausreichender Genauigkeit den C-Gehalt in den Bereichen von 100—200, 200—300, 300—400, 400—500, 500—600 und über 600 mg/100 g abschätzen. H. Freytag.

Für die Analyse von Pyrit nach den üblichen Methoden empfielt H. A. J. Pieters[2] folgende Arbeitsweise, welche die Bestimmung von Sulfid- und Sulfatschwefel, Kieselsäure, Arsen, Kupfer, Blei. Eisen, Aluminium, Zink, Barium, Calcium und Magnesium umfaßt.

1. Der *Sulfidschwefel* wird nach der Methode von Lunge[3] bestimmt. Der dabei erhaltene säureunlösliche Rückstand und die mit Ammoniak entstehende Restoxydfällung dienen gemeinsam zur Bestimmung von Eisen und Aluminium, dürfen also nicht verworfen werden.

2. Zur Bestimmung des *Sulfatschwefels* kocht man 5 g der feinst zerriebenen Probe in einem bedeckten 400 ml-Becherglas 10 min mit 100 ml 1 n Salzsäure. Nach Abspülen des Uhrglases mit dest. Wasser filtriert man und wäscht das Filter bis zur Chlorfreiheit aus. Im Filtrat fällt man mit Bariumchlorid das Sulfat-Ion. Die Resultate sind auf 0,02% genau.

3. Die *Kieselsäure* erhält man am besten auf folgende Weise: 5 g der feinst zerriebenen Probe kocht man 30 min mit 50 ml 32%iger Salpetersäure (D 1,2); nach Zusatz von 25 ml konz. Salpetersäure (D 1,4) kocht man nochmals 15 min, verdünnt mit 100 ml Wasser, filtriert und wäscht mit heißem Wasser aus. Das Filtrat dampft man zur Trockne und erhitzt zur Zerstörung der Nitrate. Nach Zusatz von 0,1 g Kaliumchlorat und 30 ml rauchender Salzsäure (D 1,19) dampft man zur Trockne, nimmt mit 1 ml Salzsäure (D 1,19) auf, verdünnt mit 80 ml heißem Wasser und filtriert. Das Filtrat (A) wird für weitere Bestimmungen aufbewahrt. Die beiden Filter mit den unlöslichen Rückständen werden in einem Nickeltiegel verascht, der Veraschungsrückstand wird mit 2 g Natriumhydroxyd geschmolzen und die Kieselsäure wie üblich bestimmt. Das Filtrat (B) der Kieselsäureabscheidung wird für weitere Bestimmungen zurückgestellt.

4. Für die Bestimmung des *Arsens* verwendet man das Filtrat A (vgl. unter 3), destilliert das Arsen daraus als Trichlorid und bestimmt es im Destillat als Sulfid gravimetrisch.

5. *Kupfer und Blei* bestimmt man in dem vom Arsen befreiten Destillationsrückstand (also aus Filtrat A) und dem Filtrat B der Kieselsäureabscheidung. Die vereinigten Lösungen werden zunächst von der Hauptmenge des Eisens durch Ausäthern befreit; hierzu versetzt man sie mit 20 ml 15%igem Wasserstoffperoxyd, dampft zur Trockene und nimmt mit 1 : 1 verd. Salzsäure auf. Das Ausäthern geschieht in der üblichen Weise mit dreimaligem Nachwaschen der ätherischen Phase. Die wäßrige Phase mit der Waschsäure (Lösung C) wird in einer Porzellanschale zur Trockene verdampft, mit 10 ml konz. Schwefelsäure

[1] Soil. Sci. **37**, 29 (1934).

[2] Analytica Chimica Acta **2**, 411 (1948).

[3] Berl-Lunge: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 8. Aufl., Bd. II, S. 468 (1932).

(D 1,84)[1] versetzt und erhitzt, bis die meiste Säure zersetzt ist. Man löst den Rückstand in 100 ml Wasser und scheidet Kupfer und Blei elektrolytisch ab.

6. Zur Abscheidung des *Bariums* wird die von Kupfer und Blei befreite Lösung zur Trockene verdampft, der Rückstand mit 10 ml konz. Schwefelsäure versetzt und erhitzt, bis der Säureüberschuß vollständig beseitigt ist. Man nimmt mit 100 ml heißem Wasser auf und filtriert den Bariumsulfatniederschlag ab.

7. *Zink, Calcium und Magnesium* bestimmt man im Filtrat vom Bariumsulfat. Zunächst fällt man das Zink als Sulfid und bringt es als Oxyd zur Wägung. Im Filtrat davon fällt man Aluminium mit dem Rest des Eisens als Hydroxyd aus, Calcium wird oxydimetrisch und Magnesium gravimetrisch bestimmt.

8. Für die Bestimmung des *Eisens* und *Aluminiums* verwendet man den bei der Sulfidschwefelbestimmung erhaltenen säureunlöslichen Rückstand sowie die mit Ammoniak entstandene Restoxydfällung. Hierzu schmelzt man den in einem Nickeltiegel vorsichtig veraschten Rückstand mit 1 g Natriumhydroxyd 30 min bei 450°, löst die Schmelze in heißem Wasser und säuert mit 4 n Salzsäure an. Zu der erhaltenen Lösung gibt man den Hydroxydniederschlag, fügt nach 20 ml 1 : 1 verd. Salzsäure zu und erhitzt zum Sieden. Den hierbei verbleibenden Rückstand filtriert man ab und wäscht mit heißem Wasser chlorfrei. Das Filtrat engt man auf 50 ml ein, gibt 10 ml einer Dinatriumhydrogenphosphatlösung, welche im ml 10 mg P_2O_5 enthält, zu, erhitzt zum Sieden und läßt die siedende Lösung in 40 ml ebenfalls siedender 4 n Natronlauge fließen. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit heißer Natronlauge (50 g/l) ausgewaschen. Der das Eisen enthaltende Niederschlag wird in konz. Salzsäure gelöst und die Lösung nach Reinhardt-Zimmermann titriert. Im Filtrat wird das Aluminium mit Oxin gefällt und jodometrisch bestimmt. Ein Neutralisieren der alkalischen Lösung vor Zugabe des Oxins ist nach Mitteilung des Verfassers nicht nötig. A. Eichler.

Ein neues Schnellverfahren zur Bestimmung des Gesamtschwefels in festen Brennstoffen beschreiben J. Barthel, H. Herglotz und A. Lissner[2]. Es besteht im Prinzip in der Verbrennung mit Sauerstoff in einer Calorimeterbombe und konduktometrischer Titration des entstandenen Sulfat-Ions mit 0,1n Bariumacetatlösung. Bei eingerichteter Apparatur kann die Bestimmung von geübten Analytikern in 20 min durchgeführt werden. Stickstoff wirkt, wie die Verfasser feststellen, katalytisch auf die Verbrennung, doch reichen auf alle Fälle die geringen in der Bombe verbliebenen Mengen dafür aus. Bei dem angewandten Sauerstoffdruck von 40 atü wird auch organisch gebundener Schwefel oder solcher in kalkreichen Kohlen restlos zu Sulfat oxydiert. Entstandenes Calciumsulfat wird nach erfolgtem Schütteln der Bombe beim Titrieren ebenfalls erfaßt.

Die Abweichungen der gefundenen Werte von den nach dem DIN-Verfahren erhaltenen betragen etwa 0,01—0,04% bei einem Schwefelgehalt von einigen Zehntelprozenten und bis + 0,49% bei 7,41% Schwefelgehalt.

Durchführung der Bestimmung: Man bringt je nach dem Schwefelgehalt 0,4 bis 1,5 g der lufttrockenen, feingemahlenen Probe in einem Quarzschälchen in die Calorimeterbombe, gibt 50 ml dest. Wasser in die Bombe, füllt mit Sauerstoff von 40 atü und zündet elektrisch. Das Einleitungsrohr darf nicht in das Wasser tauchen. Bei Einwaagen von 1,5 g stellt man die Bombe während der Verbrennung zur Kühlung in kaltes Wasser. Nach 5 min schüttelt man, um alles Schwefel(VI)-oxyd im Wasser zu absorbieren, läßt den Sauerstoff abblasen und spült den Inhalt der Bombe samt den am Deckel haftenden Anteilen in ein 400 ml-Becherglas. Als Spülflüssigkeit nimmt man 25%igen Alkohol, da in solchem auch die

[1] Hier dürfte ein Versehen vorliegen, da wohl nur ein Zusatz von Salpetersäure sinngemäß ist. D. Ref.

[2] Chem. Techn. 2, 179 (1950).

Titration ausgeführt wird. Nach Verdünnen auf 200—300 ml neutralisiert man gegen Methylorange mit n Natronlauge und titriert sofort mit 0,1 n Bariumacetatlösung, indem man nach Zugabe von jeweils 1 ml die Leitfähigkeit bzw. Stromstärke abliest. Der Äquivalenzpunkt ergibt sich wie üblich aus dem Schnittpunkt der beiden Geraden des Diagrammes. Am Anfang der Titration und besonders bei geringem Schwefelgehalt dauert die Einstellung des Anzeigeinstrumentes auf einen konstanten Wert mehrere Sekunden. Statt der Leitfähigkeit messen die Autoren die dieser proportionalen Stromstärke eines Stromes von konstanter Spannung nach der sogenannten OHMMETER-Methode[1]. Bei Serienbestimmungen empfiehlt es sich, einheitlich 1 g einzuwägen und das Auswertdiagramm auf Prozent Schwefel einzurichten. Die elektrische Apparatur besteht aus zwei hintereinander geschalteten Eisen-Wasserstoffwiderständen, welche die Spannungsschwankungen ausgleichen. Die Netzspannung wird durch einen regelbaren Klingeltransformator auf 3—8 Volt Sekundärspannung transformiert und liefert die für die Leitfähigkeitsmessung erforderliche konstante Wechselspannung. Die Sekundärseite des Transformators ist über das Leitfähigkeitsgefäß und ein Wechselstrom-Milliamperemeter kurzgeschlossen. A. EICHLER.

Zur Schnellbestimmung von Sulfat-Schwefel in Baustoffen, insbesondere in Trümmerschutt und seinen Aufbereitungsprodukten erhitzt man die Probe nach J. FISCHER[2] im Stickstoffstrom auf 1350°, fängt das entweichende Schwefeldioxyd in neutraler H_2O_2-Lösung auf und titriert die entstandene Schwefelsäure[3]. Die Erhitzungsdauer beträgt 5—10 min. Die Resultate stimmen mit den gewichtsanalytisch gefundenen Zahlen befriedigend überein. Die Apparatur in der von KEMPF für das Verfahren von HOLTHAUS[3] angegebenen Form ist im Handel erhältlich[4]. Bei Gehalten bis zu 0,5% S beträgt die Einwaage 1 g, bei höherem S-Gehalt 0,1 g. Als Trägergas dient trockener N_2; ein Feuchtigkeits- sowie O_2-Gehalt verringert die Austreibungsgeschwindigkeit des Schwefels. Bei S-Gehalten über 0,5% wird das Erhitzen der Einwaage auf einer Unterlage von 0,1 g schwefelfreiem $MgCO_3$ empfohlen. Die gasförmigen Reaktionsprodukte fängt man in 50 ml neutralisiertem 0,3%igem H_2O_2 auf und titriert mit n/40 oder n/16 Natronlauge. Die Anzeige des Endpunktes erfolgt potentiometrisch oder mit TASHIRO-Indicator[5]. Die Indicatorfarbe ist sauer rot, alkalisch grün, am Umschlag praktisch farblos. H. MESECH.

Für die Schwefelbestimmung in Hüttenschlacken verwenden A. M. KARGIN und W. I. TKAČENKO[6] die Verbrennung im Sauerstoffstrom, das gebildeteSchwefeldioxyd wird jodometrisch titriert. Die Bestimmung dauert nur 3 –5 min und liefert gute Resultate. 0,5 g Schlacke werden in einem Porzellanschiffchen mit 1 g eines Standard-Stahlmusters von möglichst geringem Schwefelgehalt überschichtet und die Verbrennung analog der Schwefelbestimmung in Stahl und Gußeisen ausgeführt. Ein Blindwert, entsprechend dem Schwefelgehalt des zu gesetzten Stahls, wird abgezogen. W. ANTONI.

Eine Methode zur Bestimmung des Gesamtschwefels in Erzen von Eisen- und Nichteisenmetallen beschreiben A. T. ČERNYJ und K. V. PODOJNIKOVA[7]. Der als

[1] Vgl. FISCHER, K.: Z. f. Instrumentenkde **56**, 411 (1936).

[2] Angew. Chemie **62**, 290 (1950).

[3] Vgl. C. HOLTHAUS, Arch. Eisenhüttenw. **5**, 95 (1931/32); Hdb. f. d. Eisenhüttenlab. **2**, 56.

[4] Lieferant Fa. Ströhlein, Düsseldorf.

[5] Vgl. diese Z. **114**, 278 (1938)

[6] Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **31**, 1131 (1949).

[7] Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **31**, 1132 (1949).

Sulfat oder Sulfid vorliegende Schwefel wird durch Erhitzen der Erzprobe mit Oxalsäure und metallischem Calcium in Schwefelwasserstoff übergeführt und dieser jodometrisch bestimmt. Eine Bestimmung dauert 15 min. 0,2 g Erz werden mit 3 g bei 60° C vorgetrockneter Oxalsäure und 1 g Calciumspänen verrieben, und die Mischung wird in einem Porzellan- oder Quarzschiffchen in ein elektrisch auf 750—800° C geheiztes Porzellan- oder Quarzrohr gebracht, durch welches von Schwefelverbindungen und Sauerstoff freies Kohlendioxyd geleitet wird. Vor Beginn des Versuchs muß die Luft aus dem Apparat verdrängt sein. Der Gasstrom wird aus dem Reaktionsrohr durch 3 Waschflaschen geleitet, von denen die erste mit Salzsäure angesäuertes Wasser enthält, während die beiden anderen mit je 80 ml einer Lösung von 2,5 g Cadmiumacetat und 10 g Zinkacetat in 1 l 15%iger Essigsäure beschickt sind. Die Umsetzung ist nach längstens 10 min beendet. Hierauf wird zu dem vereinigten Inhalt der 2. und 3. Waschflasche eine überschüssige gemessene Menge Jodlösung zugegeben, mit Salzsäure angesäuert und nach 2 min der Überschuß an Jod in üblicher Weise zurücktitriert.

Das gleiche Verfahren wird von A. T. Černyj und K. V. Podojnikova[1] zur Bestimmung des elementaren Schwefels in Berggesteinen empfohlen. Sulfidischer Schwefel stört in diesem Falle. Die Bestimmung ist auf $\pm$ 0,03% genau. W. Antoni.

Stahl und Eisen. O. Niezoldi[2] zeigt an Beispielen wie *Analysenfehler infolge ungleichmäßiger Werkstoffzusammensetzung* und durch Einschlüsse von Fremdkörpern entstehen können und wie wichtig für eine „richtige" Analyse bei allen Untersuchungen eine sachgemäße und einwandfreie Entnahme des Untersuchungsmaterials ist.

An Forschungsergebnissen, die an Längsschnitten verschiedener Stahlgußblöcke erhalten wurden, wird gezeigt, wie infolge Seigerung in einem Regelstahlblock, der niedrigste C-Gehalt mit 0,38% und der höchste mit 0,60% ermittelt wurde, wobei die größten Unterschiede in dem Block dicht beieinander liegen. Ähnliches gilt für einen Block aus Werkzeugstahl, der geringere Seigerungen zeigt, bei dem aber auch der C-Gehalt zwischen 0,96 und 1,22% schwankt. Aus derartigen Proben kann nicht etwa durch Bohren sondern nur durch Hobeln über den ganzen Querschnitt einwandfreies Analysenmaterial gewonnen werden.

An einer Sechskantschraube wird ebenfalls erläutert, wie sich an einem fertigen Werkstück starke Seigerungen auf das Analysenergebnis auswirken können. An einem Baumann-Abdruck des Schraubenkopfes sind starke Seigerungen zu erkennen. Die Analysen ergaben stark unterschiedliche Phosphor- und Schwefelgehalte der Kern- und Randzone, die etwa das 3—4fache gegenüber der Außenschicht betragen. An Gußeisen-Zerreißstäben werden ähnliche Verhältnisse demonstriert.

Ferner wird u. a. gezeigt wie die Analyse eines Rohrabschnittes zu solcher Materialbestimmung führen kann. Bei dem Rohrabschnitt sind zwei Rohre stark abweichender chemischer Zusammensetzung aufeinandergeschrumpft. Beim Abdrehen etwa nur eines Teiles des äußerlich zunächst vollkommen homogen erscheinenden Rohrgesamtquerschnittes können Späne für die Analyse abfallen, die eine völlig andere Zusammensetzung des gesamten Werkstückes vortäuschen, weil sie nur von einem der beiden aufgeschrumpften Rohre stammen. Erst beim Ätzen des Querschnitts zeigte sich, daß hier zwei Rohre verschiedener chemischer Zusammensetzung vereinigt worden waren.

Es ist mithin wichtig, den Analytiker eingehend über Herkunft der Probe und des Werkstückes sowie über Grund und Zweck der verlangten Analyse zu unterrichten. F. Meyer-Wildhagen.

[1] Ž. prikl. Chim. (J. prakt. Chem.) **23**, 557 (1950).

[2] Arch. Metallkde **3**, 341 (1949).

Zur qualitativen Analyse von Stahl durch Tüpfelreaktionen, speziell zum Nachweis von Chrom, Nickel, Vanadium, Molybdän und Wolfram nach verschiedenen in der Literatur beschriebenen Verfahren ([2, 3, 4, 5, 6]) veröffentlicht M. P. Babkin[1] kritische Bemerkungen und Verbesserungsvorschläge. Die genauen Arbeitsgänge werden meist nicht mitgeteilt und müssen den zitierten Originalen entnommen werden. Zum Nachweis von Chrom ergab die auf Benzidinblaubildung beruhende Methode nach [3] gute Resultate. Zur Oxydation von Cr(III) zu Cr(VI) wird K_2O_4 an Stelle von Na_2O_2 empfohlen. Der Ersatz von Kurkumapapier durch Filtrierpapier verbessert die Reaktion bei hohem Chromgehalt, verringert aber die Empfindlichkeit bei niedrigem Gehalt. Zum Nachweis von Nickel wurden eine mikrokrystallchemische[4] und eine Tüpfelmethode[5] geprüft, die beide auf der Reaktion mit Dimethylglyoxim beruhen. Um Störung durch Fe(II) zu vermeiden, wurde wie folgt verfahren: 2—3 Tropfen Salpetersäure (1 : 1) werden auf die Oberfläche des Stahls gebracht. Nach 3—5 min wird die erhaltene Lösung mittels einer Capillare in ein kleines Reagensglas gebracht. Die gleiche Stelle der Stahloberfläche wird mit 3 Tropfen Wasser gewaschen und dieses mit der Lösung vereinigt. Hierauf werden 5 Tropfen Salpetersäure (1 : 1), etwas Seignettesalz und 1—2 Tropfen Bromwasser zugesetzt und zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt man 5 Tropfen konz. Ammoniaklösung zu und überschichtet mit alkoholischer oder ammoniakalischer Dimethylglyoximlösung. Die Intensität der Rotfärbung der Berührungszone hängt vom Nickelgehalt der Probe ab. Zum Nachweis von Vanadium ergab die Methode nach [3] (Benzidinblau) bessere Resultate als die Methoden nach [2] und [6] (Anilinschwarz). Für den Nachweis von Molybdän war bei Stahlproben mit weniger als 0,5% Mo nur die Methode nach [3] geeignet, die auf der Reduktion mit Zinn(II)-Chlorid zu Mo(III) und Bildung des stark gefärbten Rhodankomplexes $Mo(CNS_6)'''$ beruht. In Stahlproben mit 17—18% Wolfram konnte dieses nur mit der Methode nach [4] nachgewiesen werden.

W. Antoni.

W. Küntscher und H. Kilger[7] berichten in einem Vortrag ausführlich über *die Ausführung von Tüpfelproben*, über deren Anwendungsgereich und ihre Bedeutung. Bei Ausführung der Tüpfelproben wird u. a. auch von der Elektrolyse Gebrauch gemacht. Man legt den positiven Pol einer 6—8 Volt-Batterie an das Werkstück, den negativen Pol an eine leicht zu handhabende Kohle- oder Platinelektrode. Mit dieser berührt man vorsichtig den Tüpfeltropfen auf dem Werkstück und führt damit die kennzeichnende Wirkung herbei.

Neue Tüpfelreaktionen werden für Cr, Mn, Si, Mo, P und S angegeben. Für den Chromnachweis finden z. B. 5 verschiedene Reagenzien Anwendung, die auch eine ungefähre Abschätzung des Chromgehaltes gestatten. Es sind dies: I. 20% HNO_3 + 30% H_2SO_4 + 50% H_2O; II. 52% HNO_3 + 48% H_2O; III. 26% HNO_3 + 2% H_2SO_4 + 72% H_2O; IV. 1,5% HCl + 98,5% H_2O, dazu 3 Teile gesätt. $CuCl_2$-Lösung. V. Gesätt. $CuCl_2$-Lösung. I. reagiert mit Stählen bis zu 6,5% Cr unter Bildung einer gelbbraunen Salzkruste. Höher legierte Stähle werden nicht angegriffen. II. reagiert nur bis zu 3,0% Cr, darüber nicht. III. verfärbt sich bis zu 6,4% Cr schwarz, darüber keine Reaktion. IV. gibt bei mehr als 13% Cr einen

[1] Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **31**, 1130 (1949) [Russisch].
[2] Nikitina, E. I.: Zavodsk. Lab. (Betriebslab.) **11**, 2—3 (1945) [Russisch].
[3] Kulberg, L. M.: Zavodsk. Lab. (Betriebslab.) **12**, 2 (1946) [Russisch].
[4] Korenman, I. M.: Zavodsk. Lab. (Betriebslab.) **6**, 3 (1937) [Russisch].
[5] Evans, B. G., u. Hills, D. G.: Analyst **70**, 75 (1945); vgl. diese Z. **129**, 281 (1949).
[6] Tananajew, N. A.: Kapelnyj Metod (Tüpfelmethode) (1934) [Russisch].
[7] Chem. Techn. **1**, 93 (1949).

Cu-Niederschlag. V. gibt mit allen Chromstählen mit bis zu 30% Cr-Gehalt Schwarzfärbung, über 30% Cr keine Reaktion.

Mangan kann in Gehalten von mehr als 0,6% Mn mit $Cu(NO_3)_2$-Lösung nachgewiesen werden, zum Siliciumnachweis dient eine Lösung von 50 g NaOH in 150 g H_2O + 4 g Pikrinsäure, mit der sich bei $^1/_2$stündigem Kochen Gelb- bis Braunfärbung ergibt, wenn mehr als 0,9% Si zugegen ist. Molybdän in Gehalten von mehr als 0,2% wird durch Tüpfeln mit 3% HNO_3 + 13% HCl + 84% H_2O an der hell- bis dunkelgelben Färbung erkannt, Phosphor wird mit verdünnter 9%iger Salzsäure nachgewiesen, Grau- bis Schwarzfärbung bei 0,05—0,1% P.

Besondere Reagenzien dienen zur Untersuchung austenitischer Stähle. Es wird auch ein Arbeitsgang für die Prüfung von Stählen völlig unbekannter Zusammensetzung angegeben. Schließlich wird über praktische Erfahrungen mit dem Tüpfelverfahren in dem Chemiewerk Leuna berichtet, in welchem bis zu 150000 Werkstücke im Jahr geprüft werden.

G. Halfter[1] behandelt über die *Prüfung von Stahl nach dem Funkenbild*[2] und macht zunächst auf die Unsicherheiten dieser Untersuchungsmethode aufmerksam. Das Aussehen der Funkenbilder hängt nämlich sehr von der Beleuchtung, vom Preßdruck auf die Schleifscheibe, vom Zustand der Stahlsorte (gehärtet, geglüht) usw. ab. Es gehört viel persönliche Erfahrung dazu, um einigermaßen zuverlässige Angaben zu machen. Auf jeden Fall ist es zweckmäßig, Vergleichsstähle bekannter Zusammensetzung zu benutzen. In unlegierten Stählen kann man Kohlenwasserstoffgehalte von 0,12—0,80% gut unterscheiden, Legierungsbestandteile wie Cr, Ni, W, ferner höhere Mn- und Si-Gehalte unterdrücken die Funkenbildung und lassen die Stähle kohlenstoffärmer erscheinen als sie tatsächlich sind. Einzelne Legierungselemente sind durch ein charakteristisches Funkenbild gekennzeichnet, so Chrom durch nach unten gebogene gelbrote Funkenlinien („Chromzunge"), Molybdän durch „Laugenbildung" am Strahlenende, Nickel durch eine typische Verdickung der Strahlen („Nickeltropfen"). Unter Zuhilfenahme geeigneter Farbfilter können die Ergebnisse der Funkenprüfung bedeutend verbessert und sicherer gestaltet werden. So ist es mit Hilfe von Gelbfilter noch möglich 0,3% Cr bei einem C-Gehalt von 0,8% deutlich zu erkennen. Mit Blaufilter gelingt der Nachweis sehr kleiner Molybdängehalte. Farbfilter bieten außerdem den Vorteil, daß das Auge geschont wird und nicht so rasch ermüdet wie ohne Filter. Grüne oder violette Filter erwiesen sich als unbrauchbar.

A. Kurtenacker.

Sauerstoff, Wasserstoff. W. G. Guldner und A. L. Beach[3] beschreiben eine neue Form des Vakuumschmelzofens zur *Bestimmung von Gaseinschlüssen in Metallen.* Die neue Konstruktion soll eine besonders hohe Genauigkeit und Verläßlichkeit der Analysen gewährleisten. Man kann mit dem Apparat im Hochvakuum bei Temperaturen bis zu 2400° C arbeiten und diese hohe Temperatur 6 Std lang aufrechterhalten. Zur Aufnahme der Substanz dient, wie auch sonst üblich, ein Graphit-Tiegel, der in Graphitpulver in einem Gefäß aus Quarzglas angeordnet ist. Die Heizung ist Induktionsheizung mit Hilfe von Hochfrequenzstrom[4]. Der Ofen ist in der Originalarbeit abgebildet und genau beschrieben.

L. Moreau[5] beschreibt einen *Apparat zur Sauerstoffbestimmung im Stahl*, der auf dem Prinzip des Erhitzens des flüssigen Stahls mit Graphit beruht. Dabei

[1] Arch. Metallkunde **3**, 149 (1949).
[2] Vgl. diese Z. **129**, 285 (1949).
[3] Analytic. Chemistry **22**, 366 (1950).
[4] Vgl. diese Z. **129**, 425 (1949).
[5] Rev. univ. Mines **62**, 279 (1949).

setzt sich der Sauerstoff der Oxyde mit dem Graphit zu CO um, dessen Menge man durch Messung des Druckes bestimmt. Der Apparat enthält nur ein Rohr aus durchscheinendem Quarz und wenige einfache Glasteile, die leicht zu ersetzen sind. Es wird Induktionsheizung mit Hochfrequenzstrom benutzt, zum Evakuieren dient eine Quecksilberdampfpumpe. In einer Probe können Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff gleichzeitig bestimmt werden.

M. Lacombe und M. Nepper[1] verbesserten das *Aluminium-Reduktionsverfahren der Sauerstoffbestimmung im flüssigen basischen Martinstahl* mit Hilfe der Bombe von Herty. Es wird eine billige Bombe beschrieben, welche 20—30 mal benutzt werden kann. Die eigentliche Bestimmung läuft dann auf die Bestimmung des entstandenen säureunlöslichen Aluminiumoxydes neben dem überschüssigen in Säure löslichen Aluminium hinaus. Außer dem genauen gravimetrischen Verfahren empfehlen die Verfasser eine nephelometrische Methode für Serienanalysen. Zwischen 0,015 und 0,040% Sauerstoff besteht Proportionalität zwischen dem Sauerstoffgehalt und der Lichtabsorption der trüben Lösung. Oberhalb und unterhalb der angegebenen Werte erhält man eine etwas gekrümmte Kurve. Die Abweichungen bei den kleinen Werten werden durch ein Gehalt an Kieselsäure bewirkt, die eine Koagulation des Aluminiumoxydes bewirkt. Der Fehler kann durch Zugabe von etwas Flußsäure beseitigt werden.

Man verwendet für die Sauerstoffbestimmung je nach Sauerstoffgehalt 1—3 g Stahl (für 0,04—0,015% O) und löst nach Umsetzung mit Aluminium im flüssigen oder im festen Stahl[2] in 30—40 ml eines Säuregemisches von 150 ml Phosphorsäure (1,70), 450 ml Salpetersäure (1,42) und 400 ml Wasser. Man läßt das Säuregemisch zunächst bei Raumtemperatur einwirken, erwärmt dann, kocht zur Vertreibung der Stickoxyde, fügt 10 Tropfen 40%iger Flußsäure und 10 ml 30%iger $(NH_4)_2S_2O_8$-Lösung zu, kocht 5 min um den Überschuß an Persulfat zu zersetzen und SiF_4 auszutreiben, verdünnt auf 50 ml, bringt einen aliquoten Teil der Flüssigkeit in eine 5 cm-Küvette und mißt die Trübung. Einen weiteren aliquoten Teil der Flüssigkeit befreit man durch Zentrifugieren oder durch Filtrieren durch ein sehr dichtes Filter von dem Al_2O_3-Gehalt und mißt die Lichtabsorption der klaren Lösung. Die Differenz der beiden Meßwerte gibt auf Grund der Eichkurve den Sauerstoffgehalt der Probe.

Verqleichende Untersuchungen über die Sauerstoffbestimmung im Stahl wurden vom *Chemiker-Ausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute*[3] durchgeführt. Überprüft wurden: A. Das *Vakuumschmelzverfahren*; a) mit dem Röhren-Vakuumofen nach G. Thanheiser und E. Brauns[4] unter Benutzung des Mikroanalysators von G. Thanheiser und H. Ploum[5], b) mit dem Kohlespiral-Vakuumofen des Eisenhüttenmännischen Instituts der Technischen Hochschule Aachen[6]. B. Die Isolierverfahren zur Bestimmung der oxydischen Einschlüsse und zwar: a) das Chlorverfahren[7], b) das elektrolytische Verfahren[8]. Für alle Verfahren werden genaue Arbeitsvorschriften gegeben. Nachstehend die wesentlichen Ergebnisse:

[1] Rev. Metall. **46**, 561 (1949).

[2] Vgl. diese Z. **129**, 428 (1949).

[3] Klinger, P.: Arch. Eisenhüttenwes. **20**, 151 (1949).

[4] Arch. Eisenhüttenwes. **9**, 435 (1937); vgl. diese Z. **117**, 205 (1939).

[5] Arch. Eisenhüttenwes. **11**, 81 (1937/38); Stahl u. Eisen **57**, 952 (1937).

[6] Vgl. diese Z. **82**, 83 (1930); **92**, 118 (1933); **98**, 342 (1938); **103**, 130 (1935); **126**, 386 (1943).

[7] Vgl. u. a. diese Z. **83**, 470 (1931); **85**, 304 (1931); **92**, 202 (1933);

[8] Über die Bestimmung der oxydischen Einschlüsse im Stahl nach dem elektrolytischen Verfahren vgl. auch Henkel, H.: diese Z. **128**. 26 (1947).

Die mit dem *Vakuumschmelzverfahren* erhaltenen Werte stimmen verhältnismäßig gut überein. Im Kohlespiralofen werden bei unlegierten Siemens-Martinstählen meist etwas niedrigere Werte erhalten als im Röhrenofen. P und Al haben auf die Ergebnisse keinen Einfluß; das Verfahren ist auch für legierte Stähle geeignet, wenn die Sauerstoffgehalte unter 0,05% liegen. Der Röhren-Vakuumofen hat gewisse, im laufenden Betriebe sehr wesentliche Vorteile vor dem Kohlespiralofen, so z. B. die schnellere Entgasungsmöglichkeit als Folge seines geringeren Graphitgehaltes, ferner die schnelle Abkühlung so daß er in kurzer Zeit wieder betriebsbereit ist. Beim Kohlespiralofen sind wiederum die Anschaffungskosten geringer.

Beim *Chlorverfahren* ist die Chlorierungstemperatur von wesentlicher Bedeutung. Sie darf 350° nicht übersteigen, weil bei höherer Temperatur die Oxyde bereits merklich mit Chlor reagieren. Da die Reaktionen mit Chlor stark exotherm sind, ist es nicht immer leicht, die Temperatur einzuhalten. Für SiO_2 (mikrogravimetrisch), Al_2O_3 und MnO wurden nach Erlangen einer gewissen praktischen Erfahrung gut übereinstimmende Werte erzielt. Die colorimetrische SiO_2-Bestimmung bewährte sich nicht. Die Ergebnisse für FeO und Cr_2O_3 wichen immer sehr stark voneinander ab, was u. a. auf die unvollständige Zerstörung der Chromcarbide und auf den hohen Sublimationspunkt des Chromchlorids zurückgeführt wird. Das Chlorverfahren ist also für die Bestimmung von FeO und Cr_2O_3 nicht geeignet. Entgegen Literaturangaben konnten in den Chlorierungsrückständen keine erfaßbaren Mengen Phosphor festgestellt werden. Bei nicht beruhigten Stählen liegen die Befunde beim Chlorverfahren niedriger als beim Vakuumschmelzverfahren, was auf vorhandenen Sauerstoff in fester Lösung zurückgeführt wird, der beim Chlorverfahren nicht erfaßt werden kann.

Bei dem *elektrolytischen Verfahren* ergaben sich für FeO und MnO in unlegierten Siemens-Martinstählen unbrauchbare Werte. Die Schwierigkeiten liegen darin, daß bei der Behandlung mit $CuBr_2$-Lösung die Carbide oft nicht vollständig zerstört werden, wodurch die FeO- und MnO-Werte zu hoch ausfallen. Bei Stählen mit hohem Carbidgehalt wird, um eine Reduktion des Kupfers zu Metall zu verhindern, empfohlen, den Isolierungsrückstand mit der $CuBr_2$-Lösung in der Kälte reagieren zu lassen und dann erst heiß umzusetzen. Weiter ist darauf zu achten, daß sich die isolierten Stoffe nicht der Umsetzung durch Heraufkriechen an den Wänden des Umsetzungsapparates entziehen. Sie sind gegebenenfalls mehrfach mit wenigen Tropfen heißem Wasser herunterzuspülen. Wichtig ist ferner, daß der Heizmantel groß genug ist (8—9 cm ∅), um den Umsetzungsraum genügend zu erwärmen. Schließlich soll man nach der Umsetzung vor dem Veraschen mit Ammoniak waschen, um etwa zurückgebliebene Reste von $CuBr_2$ zu entfernen. Gehärtete Stähle zeigen bessere Übereinstimmung in den Gehalten an SiO_2, Al_2O_3, MnO und Cr_2O_3, dagegen schwanken die Ergebnisse für FeO auch in diesen Stählen beträchtlich.

Bei beruhigten unlegierten Stählen stimmen die bei dem Vakuumschmelzverfahren erhaltenen Sauerstoffwerte gut überein mit den Sauerstoffwerten, die man aus den bei dem Chlorverfahren oder dem elektrolytischen Verfahren bestimmten Oxyden berechnet. A. Kurtenacker.

Zur Bestimmung der nichtmetallischen Einschlüsse in dem austenitischem Stahl EJa 1 T führt E. E. Čeburkova[1] die Elektrolyse in einer Kupferwanne aus, die als Kathode dient. Der Elektrolyt ist 6%ige Eisensulfatlösung, die 0,2% Natriumcitrat und 7% Natriumchlorid enthält. Die Elektrolyse wird bei 30—32° und einer Stromdichte von 0,45—0,50 Amp./cm² durchgeführt. Bei einer Lösungs-

[1] Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **31**, 275 (1949) [Russisch].

dauer von 1,25—1,50 Std werden 22—25 g Metall gelöst. Die ausgeschiedenen Carbide sind sehr beständige Verbindungen. Zur leichteren Zersetzung derselben bei der Trennung von Einschlüssen wird der untersuchte Stahl vor der Elektrolyse 45—60 min auf 1000—1100° erhitzt und danach in Wasser abgeschreckt. Der bei der anodischen Auflösung erhaltene Niederschlag wird zur Zersetzung der Carbide mit salpetersaurer Kaliumpermanganatlösung behandelt. Die unlöslichen nichtmetallischen Einschlüsse werden abfiltriert und im Platintiegel bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Man verflüchtigt dann die Kieselsäure mit Flußsäure und schmelzt den Rest mit Kalium-Natriumcarbonat. Die Schmelze wird in Salzsäure gelöst und in der Lösung werden FeO, Cr_2O_3, TiO_2 und NiO colorimetrisch bestimmt.

Neben der chemischen Analyse werden die Einschlüsse mikroskopisch untersucht. Sie sind zum größten Teil durchsichtige und farblose Krystalle und Splitter von Korund und Quarz. Kugelförmige Silicateinschlüsse werden in unbedeutenden Mengen festgestellt.

Zur Carbidbestimmung in Molybdän und Wolfram enthaltenden Chromnickelstählen arbeiten N. M. Popova und A. F. Platonova[1] bei der anodischen Auflösung von Stahl statt mit schwachsauren Hyposulfitlösungen mit starker Salzsäure (1 : 1) als Elektrolyt und Zusatz von 1% Hyposulfit. Die hohe Acidität stört nicht die quantitative Abtrennung aller Carbide, da dieselben eine genügende chemische Festigkeit besitzen. Die zu untersuchenden gereinigten Stahlproben werden an Kupferdraht befestigt, die beiden Stirnflächen mit Paraffin überzogen, während an den Seiten eine Fläche von 10—20 cm^2 freigelassen wird. Die Proben werden in ein Glas mit Elektrolytlösung getaucht. An der Gefäßwand wird die eiserne Kathode angebracht, welche durch eine Kollodiummembran von der Anode getrennt ist. Die Elektrolyse dauert bei einer Stromstärke von 0,02 Amp /cm^2 4 Std. Nach der Elektrolyse wird der Carbidniederschlag in ein 100 ml-Becherglas gebracht, filtriert und mit 10 ml 20%iger Natronlauge bearbeitet. Nach 20—40 min wird die Suspension mit Wasser auf 150—200 ml verdünnt und erneut filtriert. Der Niederschlag wird mit 200—300 ml Wasser neutral gewaschen, in Porzellantiegel getrocknet und im Muffelofen verbrannt. Die Oxyde werden mit Kalium- oder Natriumbisulfat geschmolzen und die Schmelze in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Die nicht völlig gelöste Wolframsäure wird getrennt und in Alkali gelöst. Die schwefelsaure Lösung wird in einen Meßkolben gebracht. Eisen wird mit Alkali getrennt und im alkalischem Filtrat werden Molybdän und Wolfram colorimetrisch bestimmt. Chrom wird nach der Persulfatmethode bestimmt.

Die bei dem elektrolytischen Verfahren erhaltenen nichtmetallischen Einschlüsse werden von M. M. Schapiro und R. E. Grabarovskaja[2] nach ihrem Verhalten gegenüber Säuren in 3 Gruppen eingeteilt. Zur 1. Gruppe gehören die in Salzsäure löslichen Einschlüsse bestehend aus Magnetit und löslichen Orthosilicaten, zur 2. Gruppe die in Flußsäure + Schwefelsäure löslichen Silicate, die 3. Gruppe besteht aus säureunlöslichen Chrom- und Aluminiumoxyden und Spinellen, welche durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat in Lösung gebracht werden. Die Bestimmung der Elemente in den einzelnen Fraktionen erfolgt nach folgenden Verfahren. *Eisen* wird in den Komplex mit Sulfosalicylsäure übergeführt. Die Empfindlichkeit der Reaktion beträgt 0,000016 g Eisen in 20 ml-Lösung. Mangan stört schon bei einer Konzentration von 0,0004 g in 20 ml-Lösung und ruft nach 15—20 min eine Gelbfärbung hervor. Es ist daher

[1] Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **31**, 267 (1949) [Russisch].

[2] Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **31**, 259 (1949) [Russisch].

zweckmäßig bei Anwesenheit von Mangan die Eisenbestimmung schnell durchzuführen oder bei hoher Mangankonzentration eine Trennung desselben durchzuführen. Zur Durchführung der Analyse werden eine titrierte Eisensulfatlösung und eine 10%ige wäßrige Sulfosalicylsäurelösung hergestellt. Die zu untersuchende Lösung wird in ein 30 ml-Reagensglas gebracht, ein gleiches Reagensglas dient für die Vergleichslösung. Man gibt in beide Gläser 5 ml Reagenslösung und Ammoniak bis zum schwachen Geruch und läßt hierauf zu der Vergleichslösung aus einer Mikrobürette titrierte Eisensulfatlösung bis zur gleichen Farbintensität mit der Analysenlösung zufließen. — *Die Bestimmung von Mangan* erfolgt nach der Persulfat-Silbermethode durch Oxydation von Mangan zu Permangansäure. Die Färbung der Lösung wird mit der einer titrierten Permanganatlösung verglichen. Die Empfindlichkeit der Methode beträgt 0,00011 g MnO. — *Die Bestimmung von Chrom* erfolgt sowohl im Silicat- als auch im Spinellanteil durch Colorimetrierung mit Diphenylcarbazid. — *Wolframsäure* findet sich zum Teil in dem Silicatanteil. Der Tiegelrückstand wird nach der Bestimmung der Kieselsäure mit Ammoniak behandelt. Man filtriert, wäscht und glüht. Die Gewichtsdifferenz entspricht der Menge des gelösten Wolframoxydes. Beim Eindampfen der ammoniakalischen Lösung wird ein charakteristisch gelber Rückstand erhalten. — Zur Wolframbestimmung in den Krystallen des isomorphen Gemisches von Wolfram- und Aluminiumoxyd wird die beim Aufschluß des Rückstandes mit Kaliumbisulfat erhaltene Schmelze gelöst, die Lösung versetzt man mit wenig Schwefelsäure, filtriert und behandelt den Niederschlag auf dem Filter mit Ammoniak. Die ammoniakalische Lösung wird im Platintiegel eingedampft und der gelbe Rückstand bis zur Gewichtskonstanz (WO_3) geglüht. — *Zur Bestimmung von Bor* im Silicatteil der Einschlüsse wird eine Probe des nichtmetallischen Einschlusses mit Soda geschmolzen, die Schmelze mit Schwefelsäure (1 : 4) ausgezogen, die Lösung mit der gleichen Säure auf 20 ml verdünnt und Bor mit schwefelsaurer Chinalizarinlösung in Gegenwart von einigen Tropfen gesättigter Hydrazinsulfatlösung colorimetrisch bestimmt. Im Spinellanteil wurde kein Bor gefunden. — *Aluminium* wird im Silicatteil und in den freien Aluminiumoxydkrystallen bestimmt.

Ju. T. Lukaševič-Duvanova[1] unterzieht die Methoden zur Bestimmung von Carbiden und Schlackeneinschlüssen in Stählen einer kritischen Betrachtung. Bei den elektrolytischen Methoden zur Abtrennung von sulfidischen Einschlüssen verlaufen neben der Hauptreaktion eine Reihe anderer Prozesse, wie die chemische Reaktion zwischen der Elektrolytlösung und den Zersetzungsprodukten, Prozesse der inneren Elektrolyse, Substitutions- und Diffusionsprozesse usw. Diese Nebenreaktionen werden von den einzelnen Autoren wenig beachtet, wodurch keine befriedigenden Ergebnisse erzielt werden können. Die elektrolytische Methode von Fitterer verläuft günstig bei einer niedrigen Stromdichte, bei 0,01 Amp./cm² beginnt jedoch die innere Elektrolyse zu dominieren. Für schwerlösliche Stähle werden die elektrolytischen Säuremethoden, für legierte und kohlenstoffhaltige Stähle die verschiedenen elektrolytischen Salzmethoden vorgeschlagen. Die Beständigkeit der Carbide kann durch rasche Trennung des Niederschlages während der Elektrolyse und durch ein schnelles Waschen im inerten Gasstrom und anschließendem Trocknen bei niedriger Temperatur erhöht werden. Die Methode von Gutmann gibt keine vollständige Trennung des Einschlusses vom Kohlenstoff. Nach der Methode von Kljatschko und Schapiro wird bei der Behandlung des Niederschlages mit der Lösung von Thule nicht nur der freie Kohlenstoff sondern auch der Carbidkohlenstoff getrennt. — Die Carbide der legierten Stähle

[1] Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **31**, 269 (1949) [Russisch].

sind beständig gegenüber verdünnten Säuren. Besonders schwer lösen sich in Säuren chromhaltige Carbide. Carbide mit 0,1—0,2% Chrom und weniger als 0,1% Kohlenstoff lösen sich schwer in verdünnter Salpetersäure in Gegenwart von Oxydationsmitteln und sind fast unlöslich in $CuCl_2$ und NH_4Cl-Lösungen. Zur Untersuchung der Sulfide in legierten Stählen wurden die Carbide nach der visuellen Methode von Fitterer bei einer Stromdichte von 0,01—0,02 Amp./cm² getrennt. Bei Vanadium-, Molybdän- und Titanstählen wurden folgende Carbide festgestellt: V_4C_3, MoC und TiC. Der untersuchte Chromstahl hatte einen hohen Gehalt an Fe_3C und einen niedrigen Gehalt an CrC_4. A. Trofimow.

Von den Bestimmungsverfahren von metallischem Eisen neben seinen Oxyden überprüfte H. U. v. Vogel[1] die Brommethode und die Kupfersulfatmethode. Die Versuche wurden mit Gemischen von Erzproben (Magnetit, Roteisenstein, Brauneisenstein) mit reduziertem Eisen durchgeführt.

Bei der Brom-Methode dient 2,5 vol.-%ige alkoholische Bromlösung als Lösungsmittel für das metallische Eisen. Man schüttelt die Probe in einem 100 ml-Erlenmeyer-Kolben mit Schliffstopfen 1 Std lang mit der Bromlösung, filtriert dann durch einen Goochtiegel mit Asbestfilter, wäscht zuerst mit etwas Brom-Alkohol, dann mit warmem Wasser, bringt den Rückstand samt Asbestpolster in einen 300 ml-Erlenmeyer-Kolben, behandelt in CO_2-Atmosphäre mit 30 ml Salzsäure (1,14) und titriert das in Lösung gegangene FeO nach Zusatz von Mangansulfat-Phosphorsäure mit Permanganatlösung. Zur Bestimmung des metallischen Eisens wird das in einem 500 ml-Erlenmeyer-Kolben aufgefangene Filtrat mit Wasser auf 200—300 ml verdünnt. Nach Zusatz von etwas Perhydrol fällt man das Eisen mit Ammoniak, filtriert, wäscht, löst den Niederschlag in Salzsäure und wiederholt die Fällung. Nach nochmaligen Filtrieren und Waschen löst man wieder in Salzsäure und bestimmt das Eisen wie üblich mit Permanganatlösung.

Im Mittel wurden die Werte für metallisches Eisen um etwa 0,1% zu niedrig, die Werte für FeO um etwa 0,1% zu hoch gefunden. Die größten Abweichungen liegen bei etwa 0,4% absolut. Fällt man den Eisenhydroxydniederschlag bei Bestimmung des metallischen Eisens nur einmal mit Ammoniak, so fallen die Werte wegen des vom Niederschlag zurückgehaltenen Alkohols und Bromids viel zu hoch aus.

Das Kupfersulfatverfahren ergab für FeO zu niedrige, für metallisches Eisen zu hohe Werte, besonders wenn die Proben viel metallisches Eisen im Verhältnis zum Oxyd enthielten. Die Ursache der Fehler ist nicht festgestellt.

Zur Bestimmung des Wasserstoffs im Stahl gibt G. Hotot[3] ein Verfahren an, das auf der Extraktion des Wasserstoffs im Vakuum bei 700° C beruht. Der entwickelte Wasserstoff wird in calibrierten Glaskugeln gesammelt, die Mengenbestimmung erfolgt durch Messung des Druckes. Der verwendete Apparat ist in der Originalarbeit abgebildet, die Arbeitsweise ist eingehend beschrieben.

Stickstoff. J. L. Hague, R. A. Paulson und H. A. Bright[4] beschreiben eine Schnellmethode zur *Halbmikrobestimmung von Stickstoff im Stahl*, die auf der Überführung des Stickstoffs in Ammoniumsulfat, Überdestillieren des Ammoniaks im Wasserdampfstrom in vorgelegte Borsäurelösung und Titration mit 0,01 n Salzsäure beruht.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **20**, 287 (1949).
[2] Vgl. I. Bohm: Jernkont. Ann. **110**, 8 (1926).
[3] Rev. univ. Mines **62**, 277 (1949).
[4] J. Res. Nation. Bur. Stand. **43**, 201 (1949).

Man bringt 0,5 g Probe in einen VYCOR-Mikro-KJELDAHL-Kolben von 30 ml Inhalt, fügt 10 ml Schwefelsäure (1+ 2), 1—2 Tropfen 48%iger Flußsäure und einige Tropfen 30%iges Wasserstoffperoxyd zu und erwärmt über kleiner Flamme. Wenn keine Nitride ungelöst bleiben, ist die Lösung für die Destillation des Ammoniaks unmittelbar bereit.

Um ungelöste Nitride zu zersetzen, treibt man die Hauptmenge Wasser aus der Lösung im Kolben über kleiner Flamme aus, kühlt, fügt 1 ml Perhydrol zu, erhitzt unter Bewegen des Kolbens und läßt schließlich 1—2 min stark rauchen. Nach dem Abkühlen fügt man 10 ml NH_3-freies Wasser zu und erwärmt bis zur Auflösung der Hauptmenge der Salze. In Niob-, Titanstählen und einigen anderen heißbehandelten Stählen sind schwer zersetzliche Nitride vorhanden. Um sie in Lösung zu bringen, erhitzt man 3½—4 Std zum Rauchen, so daß die Schwefelsäure im Kolben zurückfließt. Man kühlt dann, fügt 10 ml Wasser zu und erwärmt zur Auflösung der Salze. Die Destillation des Ammoniaks erfolgt in dem Apparat von PARNAS und WAGNER[1], der etwas modifiziert wurde. In die Vorlage, einen 50 ml-ERLENMEYER-Kolben aus Pyrexglas, kommen 5 ml 2%iger Borsäurelösung und 4 Tropfen folgender Indicatorlösung[2]; 0,1 g Bromkresolgrün und 0,1 g Methylrot werden in je 100 ml 95%igem Äthylalkohol gelöst. Man mischt 5 Teile der Bromkresolgrünlösung mit 1 Teil der Methylrotlösung. — Die schwefelsaure Lösung der Probe wird in dem zuvor 30 min lang mit Wasserdampf ausgedämpften Apparat mit 25 ml 30%iger Natronlauge versetzt. Man leitet Wasserdampf durch, so daß 3—5 ml Kondensat je min aufgefangen werden, destilliert etwa 3 min lang und titriert dann mit 0,01 n Salzsäure bis zur Hellrosafarbe. Vom Säureverbrauch wird die in einem Blindversuch mit einem N-freien Stahl bestimmte Menge 0,01 n Salzsäure abgezogen.

Stickstoffmengen von 0,002% und weniger werden colorimetrisch bestimmt, indem man 9,5 ml Destillat mit 0,2 ml NESSLER-Reagens versetzt, auf 10 ml verdünnt und nach 5 min bei 430—460 mγ photometriert. Die Stickstoffmenge wird einer Eichkurve entnommen.

Das Verfahren liefert für N-Gehalte von 0,05—0,15% N auf $\pm$ 0,001—0,003% genaue Resultate. Wegen der Fehler, die durch die Art der Probenahme, durch gewisse Legierungsbestandteile (Ti, Nb. W) usw. entstehen können, sei auf die Originalarbeit verwiesen. A. KURTENACKER.

V. F. MAL'CEV, F. M. GERCMAN und T. P. TEMIRENKO[3] schlagen für die *colorimetrische Bestimmung des Stickstoffs im Stahl* außer der Reaktion mit NESSLER-Reagens die Reaktion mit Phenol- und Hypochlorit (Blaufärbung) vor. Vor der Colorimetrierung wird Eisen durch Elektrolyse an einer Quecksilberkathode entfernt.

Man löst 0,2 g Stahl in 10 ml verdünnter Schwefelsäure — 47,5 ml H_2SO_4 (1,84) in 1000 ml Lösung — unter Erwärmen und filtriert von dem eventuell nachbleibendem Rückstand. Bei der Analyse von legierten Stählen verascht man den Rückstand mit dem Filter, schmelzt mit 0,5 g Kaliumbisulfat und vereinigt die Lösung der Schmelze mit dem Hauptfiltrat. Die Flüssigkeit wird in einer Quecksilberkathodenzelle mit 20 ml Quecksilber als Kathode und Platindraht als Anode bei 2 A und 5 V 90 min lang elektrolysiert. Hierauf versetzt man 25 ml Elektrolyt in einem 50 ml-Meßkolben mit 2 ml 15%iger Kalilauge und 0,5 ml NESSLER-Reagens, verdünnt auf 50 ml und colorimetriert. Der Blindversuch wird mit einer reinen Eisensulfatlösung durchgeführt, die Auswertung der Ergebnisse erfolgt nach einer Eichkurve.

---

[1] J. K. PARNAS, diese Z. **114**, 261 (1938); J. K. PARNAS u. R. WAGNER: Biochem. Z. **125**, 253 (1921); vgl. diese Z. **69**, 72 (1926).

[2] T. S. MA u. G. ZUAZAGA: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **14**, 280 (1942).

[3] Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **31**, 288 (1949).

Zur Bestimmung auf Grund der Phenol-Hypochloritreaktion versetzt man die elektrolysierte Lösung mit 4 ml 6%iger wäßriger Phenollösung und 4 ml verdünnter etwa 5%iger Hypochloritlösung, erwärmt auf 50° und verdünnt 2 min nach der Zugabe der Hypochloritlösung mit Wasser zur Marke. Die Colorimetrierung erfolgt mit rotem Lichtfilter bei einer Schichtstärke von 25 mm. Der Blindversuch wird mit einer Lösung von Eisensulfat mit einem Gehalt von 0,2 g Eisen durchgeführt.

Beide Methoden geben gut übereinstimmende und genaue Ergebnisse.

A. Trofimow.

Zur Bestimmung des Aluminiumnitrid-Stickstoffs im Stahl behandelt man die Probe nach H. F. Beeghly[1] mit Halogenen in wasserfreien aliphatischen Lösungsmitteln, vorzugsweise mit Lösungen von Brom in Methylacetat. Aluminiumnitrid bleibt ungelöst, der Stickstoffgehalt darin wird nach dem Abfiltrieren durch Wasserdampfdestillation in einem Mikro-Kjeldahl-Apparat als NH_3 verflüchtigt und in der Vorlage mit Nessler-Reagens colorimetrisch bestimmt[2]. Außer Methylacetat eignet sich auch Äthylformiat als Lösungsmittel, Brom kann durch Jod ersetzt werden, für das auch Butylacetat als Lösungsmittel dienen kann. Andere Reagenzien erwiesen sich als schlechter brauchbar. Brom allein greift den Stahl nicht an, bei Zugabe des Esters tritt aber so heftige Reaktion ein, daß die Flüssigkeit ins Sieden kommt. Daher ist Esterzugabe in kleinen Portionen zu empfehlen.

In einem 200 ml-Becher mit eingeschliffenem Rückflußkühler (Abb. im Original) versetzt man 1—3 g Probe (je nach Aluminiumnitrid-Gehalt) mit 3 ml Brom je Gramm Einwaage, gibt portionsweise 2 ml Methylacetat je Gramm Einwaage zu. Nach Beendigung der Hauptreaktion versetzt man mit weiteren 13 ml Methylacetat je g Einwaage, erhitzt am Rückflußkühler bis zur vollständigen Zersetzung der Probe filtriert durch Asbestfilter im Gooch-Tiegel, wäscht mit Methylacetat, trocknet bei 105° und bestimmt dann den Stickstoff wie angegeben. Es ist stets eine Blindprobe mit aluminiumfreiem Stahl anzustellen. Das Verfahren gibt in Kohlenstoffstählen sehr gut reproduzierbare Werte. Die üblichen Stahlbestandteile stören nicht.

Die Behandlung des Stahls mit Br-Methylacetat eignet sich auch zur Abtrennung der nichtmetallischen Einschlüsse des Stahls. A. Kurtenacker.

Silicium. Um bei der *Bestimmung von Silicium in hochchromiertem Stahl* (13% Cr) die abgeschiedene Kieselsäure möglichst frei von unaufgeschlossenem Rückstand zu erhalten, führen M. Dodero und R. Rambeaud[3] den Lösungsvorgang in drei getrennten Stufen aus. Zuerst wird die Probe von 2,5—5 g mit 30 ml konzentrierter Salzsäure unter Erwärmen behandelt, bis keine Einwirkung mehr erkennbar ist; dann gibt man 15 ml konzentrierte Salpetersäure zu und erst nach Aufhören der sehr lebhaften Reaktion Perchlorsäure, worauf die Abscheidung der Kieselsäure in üblicher Weise erfolgt. Diese Art des Vorgehens empfiehlt sich auch bei der Bestimmung des *Chroms*, da hierbei kaum Verluste infolge Verdampfens von flüchtigem Chromylchlorid zu befürchten sind. A. Eichler.

P. D. Korź[4] empfiehlt eine *thermoelektrische Methode zur Bestimmung des Siliciums in einigen Ferrolegierungen.* Die Methode beruht auf der Bestimmung der thermoelektrischen Kraft von Ferrolegierungen wie Hochofenferrosilicium, Ferromangan und Silicomangan bei einer konstanten Lötstellentemperatur im Bereich von 275—325°. Als Vergleichselektrode dient Nickel-Chrom. Die Auswertung der Versuchsergebnisse erfolgt an Hand einer Eichkurve, die mit Standardproben von

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1513 (1949).

[2] Vgl. H. F. Beeghly: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **14**, 137 (1942).

[3] Rev. Métall **47**, 315 (1950).

[4] Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **31**, 170 (1949) [Russisch].

bekanntem Siliciumgehalt gewonnen wird. Die thermoelektrische Kraft ist linear abhängig vom Siliciumgehalt der Legierung. Der mittlere relative Fehler beträgt für Ferrosilicium ± 3,5%, für Silicomangan ± 3,0%.

Zur colorimetrischen Siliciumbestimmung in Stählen gibt T. P. Temirenko[1] folgende Arbeitsvorschrift: Man löst 0,1 g Stahlspäne in einem 100 ml-Meßkolben in 5 ml 3 n Salpetersäure unter Erwärmen, verdünnt mit Wasser zur Marke, bringt 5 ml der Lösung in einen 50 ml-Meßkolben und gibt 17 ml 0,15 n Schwefelsäure und 5 ml 5%ige Ammoniummolybdatlösung zur Bildung des gelben Siliciummolybdänkomplexes zu. Nach 3 min werden 18 ml 8 n Schwefelsäure zur Zerstörung des gelben Phosphormolybdänkomplexes zugefügt und danach 4 ml 0,5%ige Zinn(II)-chloridlösung. Man verdünnt mit Wasser bis zur Marke schüttelt und bestimmt nach 6 min die Intensität der Färbung des blauen Silicomolybdatkomplexes im Photocolorimeter in 15—20 mm-Küvetten unter Verwendung eines roten oder gelbgrünen Lichtfilters. Der Blindversuch wird mit einer Eisenammoniumsulfatlösung mit einem Eisengehalt von 20 mg/l durchgeführt. Statt der Einwaage von Stahl werden 5 ml dieser Lösung genommen.

Bei der photocolorimetrischen Siliciumbestimmung in Gußeisen und Stahl verwenden Ju. J. Usatenko und Ju. Ja. Orlova[2] Mohrsches Salz zur Reduktion des Silicomolybdatkomplexes.

Man übergießt 0,1 g Gußeisen in 100 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 20 ml warmer Schwefelsäure (1 : 8), erwärmt 5 min auf dem Wasserbad, gibt 10 ml Salpetersäure (1 : 4) zu und erwärmt weitere 3—4 min bis zur vollständigen Auflösung des Metalls. Die Flüssigkeit wird in einen 250 ml Meßkolben filtriert und bis zur Marke verdünnt. Man bringt dann 5 ml Lösung in einen 100 ml-Meßkolben, versetzt mit 35 ml 0,15 n Schwefelsäure und 5 ml 5%iger Ammoniummolybdatlösung, schüttelt gut, läßt 3—4 min stehen, fügt 20 ml 5%ige stark schwefelsaurer Lösung von Mohrschem Salz zu, verdünnt bis zur Marke und mißt die Farbe nach 5 min in einer 34 mm-Küvette.

Zur Bestimmung von Silicium in Stahl verdünnt man die Lösung von 0,25 g Stahl in 20 ml heißer Salpetersäure (1 : 4) im 250 ml-Meßkolben bis zur Marke, bringt 10 ml Lösung in einen 100 ml Meßkolben und verfährt weiter wie oben. Für den Blindversuch werden entsprechende Mengen titrierter Eisenammoniumalaun- und Natriumphosphatlösungen verwendet. Zur Konstruktion von Eichkurven wurden Standardproben mit verschiedenem Siliciumgehalt benutzt. A. Trofimow.

M. H. Jenkins und J. A. V. Webb[3] überprüften das Verfahren von L. Weiss und H. Sieger[4] zur *Kieselsäurebestimmung unter Anwendung von Gelatine* in bezug auf seine Anwendbarkeit bei der Untersuchung von Eisenlegierungen. Das Verfahren gab in seiner ursprünglichen Form stets zu niedrige Resultate. Es wurde modifiziert und erwies sich schließlich in zweierlei Ausführungsart als brauchbar. Beide Ausführungen sind dadurch gekennzeichnet, daß man durch Zugabe von Schwefelsäure die Kochtemperatur der Lösung erhöht und damit die Abscheidung der Kieselsäure vervollständigt. Beim ersten Verfahren, das als Betriebsmethode gedacht ist, sind die Resultate immer noch etwas zu niedrig, das zweite Verfahren, bei dem die Kieselsäure durch Abrauchen mit Schwefelsäure weitgehend dehydratisiert wird, liefert sehr genaue Werte.

---

[1] Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **31**, 1367 (1949) [Russisch].

[2] Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **31**, 1365 (1949).

[3] Analyst (Lond.) **75**, 481 (1950).

[4] Diese Z. **119**, 245 (1940); vgl. auch K. L. Weiss, Arch. Eisenhüttenw. **15**, 13 (1941).

Betriebsmethode. Man löst 5 g *Eisenlegierung* in 50 ml Salzsäure (2 + 1), oxydiert durch tropfenweisen Zusatz von Salpetersäure, setzt 50 ml Schwefelsäure (5 + 1) zu, kocht 15 min, fügt 20 ml Wasser zu, kühlt auf 70°, versetzt mit 15 ml 2%iger Gelatinelösung, rührt mindestens 1 min lang kräftig derart, daß möglichst viel Luft in die Lösung eingebracht wird, verdünnt nach 15 min langem Stehen auf das doppelte Volumen, läßt 10 min absitzen, filtriert und verfährt weiter wie üblich. Die Ergebnisse sind etwas zu niedrig, die Fehler liegen aber innerhalb der für Betriebsanalysen verlangten Grenzen. Da die in Lösung verbleibende Kieselsäuremenge nahezu konstant ist, kann man einen Korrektionsfaktor anbringen.

Wenn man die Abstehzeit verdoppelt, ist das Verfahren auch für Na_2O_2-Aufschlüsse von *Ferrosilicium* und *Si-reichen Legierungen* anwendbar.

Genaue Methode: Von Materialien mit weniger als 40% Si schließt man 1 g mit Natriumperoxyd, von Materialien mit höheren Si-Gehalten 0,5 g mit einem Gemisch von gleichen Teilen Na_2O_2 und Na_2CO_3 in bekannter Art auf. Man kühlt durch Abschrecken mit Wasser und Aufsetzen auf eine Metallplatte, bringt den Schmelzkuchen auf eine blanke Nickel- oder Eisenplatte, löst die Reste im Tiegel in möglichst wenig Salzsäure, bringt die Lösung in einen 500 ml-Griffin-Becher, fügt 30 ml konzentrierte Salzsäure zu, trägt den Schmelzkuchen vorsichtig unter Kühlen ein, erhitzt dann 10 min auf dem Wasserbade, und verdampft nach Zusatz von 75 ml Schwefelsäure (3 + 1) bis zum Auftreten von SO_3-Nebeln. Man kühlt dann auf 70° C, versetzt tropfenweise unter starkem Rühren mit 15 ml 2%iger Gelatinelösung und verfährt weiter wie oben, wobei man aber die Rühr-, Warte- und Abstehzeiten etwa verdoppelt. Die Resultate stimmen mit den nach der A.S.T.M.-Methode erhaltenen Zahlen sehr genau überein; es bleibt fast keine Kieselsäure in Lösung (0,0—0,4 mg).

U. T. Hill[1] stellte sehr eingehende Untersuchungen über die *colorimetrische Bestimmung von Silicium in niedrig legierten Stählen und in Kohlenstoffstählen an.* An Stelle des üblichen Permanganats wird Ammoniumpersulfat als Oxydationsmittel verwendet, mit dem man rascher arbeiten kann. Die Persulfatmenge soll doppelt so groß sein als zur Oxydation des Eisens notwendig ist. Temperatursteigerung vertieft die Farbe. Durch Messen gegen eine Blindprobe von gleicher Temperatur können aber Änderungen der Raumtemperatur kompensiert werden. Die Säurekonzentration muß innerhalb 10% mit der vorgeschriebenen Menge übereinstimmen. Änderungen der Molybdat-, Fluorid- oder Persulfatkonzentration sind weniger kritisch, wenn nur die Blindprobe die gleichen Konzentrationen enthält. Die Farbmessungen können 5—6 min nach Molybdatzusatz durchgeführt werden. Die Farbe bleibt aber bei Si-Gehalten von weniger als 3% längere Zeit konstant. Die Elemente, die gewöhnlich in niedrig legierten Stählen vorkommen, stören die Bestimmung nicht. Größere Graphitmengen, wie sie in Roheisen vorkommen, sollen vor der Si-Bestimmung abfiltriert werden.

Arbeitsvorschrift. Man löst 0,5 g in einem 250 ml-Erlenmeyer-Kolben in 50 ml 3 n Salpetersäure, gibt 5 ml 12%ige Ammoniumpersulfatlösung zu, kocht 1 min bis zum Klarwerden, kühlt ab, füllt zur Marke auf und pipettiert je 25 ml Lösung in 2 trockene Becher. Zu dem einen Teil fügt man 5 ml 8%ige Ammoniummolybdatlösung und läßt 6 min einwirken. Der zweite Teil (Blindprobe) wird mit 10 ml 2,4%iger Natriumfluoridlösung versetzt. Nach Ablauf der 6 min gibt man zur Probe dieselbe Menge NaF-Lösung und zur Blindlösung 5 ml 8%ige Molybdatlösung. Dann wird die Lichtdurchlässigkeit bei 400—410 mμ gegen die Blindprobe gemessen. Der %-Gehalt an Si wird der Eichkurve entnommen, die man mit Stählen von bekanntem Si-Gehalt oder mit Si-freien Stählen und bekannten Zusätzen an Silicat aufstellt.

[1] Analytic. Chemistry **21**, 589 (1949).

Legierte Stähle, die sich in Salpetersäure nicht lösen, löst man in einem Gemisch von je 25 ml 3 n Salzsäure und 3 n Salpetersäure. Von hoch silicierten Stählen werden kleinere aliquote Teile zur Bestimmung verwendet.

Die Resultate stimmen mit den gravimetrisch gefundenen Zahlen sehr gut überein. Das Verfahren ist der gewichtsanalytischen Methode für Betriebsanalysen vorzuziehen.

Von dem *Analysen-Ausschuß des Iron and Steel Institute*[1] werden zwei Modifikationen der *absorptiometrischen Methode der Si-Bestimmung* angegeben, welche auf der Reduktion des Silicomolybdatkomplexes zu Molybdänblau beruhen. Durch die Methoden wird die unlösliche Kieselsäure nicht erfaßt, die in Stählen manchmal in kleiner Menge (0,01—0,02%) vorkommt. Die Verfahren gelten für Kohlenstoffstähle und niedrig legierte Stähle.

I. Das Verfahren, bei welchem Zinn(II)-chlorid zur Reduktion des Silicomolybdatkomplexes dient, ist für Siliciumgehalte von 0,05—2% geeignet, die beste Reproduzierbarkeit der Werte (± 0,02% Si) ergibt sich im Bereich 0,2 —1,2% Si.

Man löst 0,5 g Probe unter Erwärmen in 70 ml Schwefelsäure (1 : 19), oxydiert mit 2%iger $KMnO_4$-Lösung, bis ein bleibender MnO_2-Niederschlag entsteht, kocht 1 min, löst dann den Niederschlag durch tropfenweisen Zusatz von Wasserstoffperoxyd, kühlt, verdünnt im Meßkolben auf 250 ml, pipettiert zwei 20 ml-Anteile in je einen 100 ml-Meßkolben, die man bei 15—20° C wie folgt behandelt. Zu einem Teil (Prüflösung) mischt man 10 ml 5%iger Ammoniummolybdatlösung und 35 ml Wasser, läßt 3—5 min stehen, fügt dann 20 ml Schwefelsäure (D 1,27) und 10 ml 1,2%ige $SnCl_2$-Lösung zu, verdünnt zur Marke und läßt 15 min stehen. Der zweite Teil (Kompensationslösung) wird mit 35 ml Wasser, 20 ml Schwefelsäure, 10 ml Molybdatlösung und 10 ml $SnCl_2$-Lösung versetzt, mit Wasser zur Marke aufgefüllt und 15 min stehen gelassen. Man mißt im photoelektrischen Absorptiometer (Hilger) mit Quecksilberdampflampe, Ilford-Gelbfilter 606 und Filter H 503 gegen die Kompensationslösung und entnimmt den Si-Gehalt der wie folgt aufzustellenden Eichkurve: Man schmelzt 0,8562 g reinsten Quarz im Platintiegel mit 5 g Soda, löst die Schmelze im Nickelbecher in 100 ml Wasser, filtriert, wäscht mit 1%iger Na_2CO_3-Lösung und füllt das Filtrat im Meßkolben auf 1000 ml auf. Zum Gebrauch wird die Lösung, (die für jede Eichmessung frisch hergestellt werden soll) je nach der zu bestimmenden Si-Menge auf das 10fache oder das 50fache verdünnt. Sie enthält dann je ml 0,04 mg bzw. 0,008 mg Si. Man stellt außerdem eine Lösung von 5 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ in 120 ml Schwefelsäure (1 : 19) und 20 ml Wasser her, die man wie oben beschrieben, mit Permanganat und Wasserstoffperoxyd behandelt und dann auf 500 ml verdünnt. 20 ml dieser Lösung werden mit wechselnden Mengen der Kieselsäurelösungen versetzt, welche den Bereich zwischen 0 und 2% Si umfassen, und dann wie bei der Si-Bestimmung weiter behandelt. Die Wassermenge (35 ml) ist bei jeder Probe um das Volumen der Kieselsäurelösung zu vermindern. Entsprechend werden die Kompensationslösungen hergestellt.

II. Bei diesem Verfahren dienen Oxalsäure und Eisen(II)-sulfat als Reduktionsmittel. Das Verfahren eignet sich für Si-Gehalte bis 0,05% und ist bei 0,05% Si auf ± 0,005%, bei 0,01% Si auf ± 0,0002% reproduzierbar.

Man löst 0,6 g Probe in 20 ml Schwefelsäure (1 : 9), behandelt wie oben mit Permanganat-H_2O_2, verdünnt im Meßkolben auf 50 ml und arbeitet mit 10 ml-Anteilen weiter. Die Prüflösung wird mit 10 ml 10%iger Ammoniummolybdatlösung versetzt, 20 min bei 20 ± 2° C stehen gelassen, dann fügt man 20 ml 10%ige Lösung von $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ zu, läßt 5 min stehen, versetzt mit 5 ml 2% ger Eisen(II)-sulfatlösung (2 g $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ + 1 ml Schwefelsäure [1 : 9] in 100 l),

[1] J. Iron Steel Inst. **165**, 430 (1950).

verdünnt auf 50 ml und läßt 5 min stehen. Für die Kompensationslosung ist die Reihenfolge der Zusätze: Oxalsäure-, Molybdat-, Eisen(II)-sulfatlösung. Nach 5 min mißt man wie oben die Farbe. Die Eichkurve wird in sinngemäßer Abänderung der oben gegebenen Anweisung aufgestellt. A. KURTENACKER.

Phosphor. Für die Bestimmung von Phosphor in Legierungen benutzen J. L. KASSNER und M. A. OZIER[1] dieselben Reagenzien wie für die Phosphatbestimmung in Eisenerzen[2]. Die dort angegebene Arbeitsweise kann ohne wesentliche Änderungen für die Untersuchung von *HNO_3-löslichem Stahl* sowie von *Gußeisen* angewendet werden. Von *in Salpetersäure unlöslichem Stahl* versetzt man 0,5—2 g mit 30 ml Salzsäure-Salpetersäuregemisch[3] und 0,5—bis 1,0 ml Flußsäure, erhitzt bis zur Auflösung der Probe und Verflüchtigung der Kieselsäure, fügt 30 ml 60—70%iger Perchlorsäure zu, engt ein, bis Perchlorsäuredämpfe entweichen und raucht 5—10 min ab. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 50 ml Wasser und so viel gesättigter Lösung von SO_2 oder Natriumsulfit, daß Chrom und Vanadium vollständig reduziert werden. Man vertreibt dann SO_2 durch Kochen und verfährt weiter wie oben angegeben mit dem Unterschied, daß man 10—15 min zur Ausfällung des Phosphormolybdatniederschlags erhitzt. Zur Untersuchung von *Phosphoreisen* wird 1 g Probe nach LUNDELL, HOFFMAN und BRIGHT[4] zur Analyse vorbereitet und die Lösung auf 500 ml verdünnt. Man versetzt 25 ml dieser Lösung mit 50 ml Wasser, 3—5 ml konzentrierter Salpetersäure (D 1,42) und 3—5 ml 2,5%iger $KMnO_4$-Lösung, kocht bis MnO_2-Hydrat ausgefallen ist, löst den Niederschlag durch tropfenweise Zugabe von gesättigter Natriumnitritlösung, vertreibt die Stickoxyde durch Kochen, fällt mit 100 ml doppeltkonzentrierter Citratmolybdatlösung und verfährt weiter wie bei der Untersuchung von Phosphatmineralien.

Phosphor in Phosphorbronze wird folgendermaßen bestimmt: Man versetzt 2 g Probe mit 15 ml konzentrierter Salpetersäure (1,42) und 5 ml konzentrierter Salzsäure (1,19), erhitzt bis die Probe außer einem weißen Rückstand gelöst ist, fügt 15 ml heißes Wasser zu und digeriert bei 80—90° C, bis der Rückstand in Lösung geht. Man verdünnt mit Wasser auf etwa 80 ml, fügt 100 ml doppelstarke Citratmolybdatlösung zu, erhitzt zum Kochen, kocht 10—15 min und verfährt weiter wie oben. Außer den erwähnten Methoden können auch andere zum Lösen der Proben verwendet werden, sofern das Volumen der Lösung vor Zufügen der Citratmolybdatlösung nicht mehr als 80—100 ml beträgt, die Lösung nicht mehr als 10 g Ammoniumnitrat und nicht mehr als 6 ml konzentrierte Salpetersäure (1,42) oder 60%ige Perchlorsäure enthält. Bei großem Vanadiumgehalt muß man 150 ml Citratmolybdatlösung zugeben und über Nacht stehen lassen. Größere Mengen Arsen sind vor der Phosphatbestimmung zu entfernen. Die Fehler der Phosphorbestimmungen nach den beschriebenen Methoden liegen innerhalb der für die Eisen- und Stahlanalyse vorgeschriebenen Grenzen. K. H. LICHTENBERGER.

Nach Untersuchungen von A. BACON[5] ergibt die photometrische *Bestimmung von Phosphor in Stählen mit geringem Phosphorgehalt* nach der Methode, die auf der Reduktion von Phosphormolybdat mit $SnCl_2$ zu Molybdänblau beruht, schlecht reproduzierbare Werte. Durch die vorherige Behandlung des Eisen(III)-Ions mit

[1] Analytic. Chemistry **22**, 1216 (1950).

[2] Vgl. diese Z. **133**, 215 (1951).

[3] Vgl. z. B. U.S. Steel Corp. „Sampling and Analysis of Carbon and Alloy Steels", New York 1938.

[4] LUNDELL, G. E. F., HOFFMAN, J. L. und BRIGHT, H. A.: Chemical Analysis of Iron and Steel, New York. John Wiley and Sons 1931.

[5] Analyst (Lond.) **75**, 321 (1950).

SO_2 in schwachsaurer Lösung sowie durch die Entwicklung von Molybdänblau mit Eisen(II)-sulfat erhält man Resultate, die innerhalb $\pm$ 0,001% Phosphor übereinstimmen. Arsen stört nicht. Für jedes g Chrom oder Nickel müssen 0,0045 bzw. 0,0002% Phosphor abgezogen werden.

Man löst 0,25 g Stahl in 5 ml Salpetersäure (D 1,2), setzt 2,5 ml 10%ige Schwefelsäure und einige Tropfen Salzsäure zu, kocht ein und raucht bei bedeckten Becherglas 5 min ab. Nach dem Kühlen digeriert man mit 10 ml Wasser bis zur klaren Lösung, stumpft die Säure mit 6 ml 4 n Natronlauge ab und erhitzt nach Zugabe von 25 ml gesättigter SO_2-Lösung langsam, d. h. in nicht weniger als 5 min, zum Sieden. Nach 2 min Sieden versetzt man mit 3 ml 10 n Schwefelsäure und kocht auf 30 ml ein. Man kühlt, vermischt mit 5 ml 5%iger Ammoniummolybdat- und 10 ml 14%iger $FeSO_4$-Lösung (0,5 n an H_2SO_4) und füllt auf 50 ml auf. Nach 10 min mißt man die Extinktion mit Gelbfilter gegen eine Bezugslösung, die man erhält, wenn man 1,28 g reines $FeSO_4$ in 5 ml Salpetersäure (D 1,2) auflöst, 1,6 ml 10 n Schwefelsäure zusetzt und weiter, wie oben beschrieben, verfährt. Die Eichkurve bereitet man entsprechend unter Verwendung von Stählen, deren P-Gehalt nach erprobten gravimetrischen Verfahren ermittelt wurde. H. Mesech.

Für die Phosphorbestimmung in Ferrochrom schlägt M. V. Babaev[1] neue Verfahren vor, da die bisher angewendete offizielle Methode eine Reihe von Unzulänglichkeiten aufweist. Die vorgeschlagenen Methoden geben gut übereinstimmende und genaue Resultate.

Phosphorbestimmung in kohlenstoffreichem und rohem Ferrochrom. Man schmelzt 1 g der fein zerkleinerten Probe in einem eisernen Tiegel mit 10 g Natriumperoxyd 3 min bei 700°, kocht die Schmelze 5 min mit 100 ml Wasser und löst sie in Salpetersäure. Die klare Lösung wird mit Ammoniak bis zur vollständigen Fällung von Eisen versetzt, der Niederschlag getrennt, mit heißem Wasser gewaschen, in 8 ml Salpetersäure (1,4) gelöst und die Lösung auf 5—10 ml eingeengt. Die ausgefallene Kieselsäure wird abfiltriert. Man konzentriert das Filtrat auf 40—50 ml, versetzt mit 10 g Ammoniumnitrat, fügt 6—8 Tropfen 8%iger Lösung von Mohrschem Salz zur Reduktion von Vanadium zu und fällt Phosphat bei Zimmertemperatur mit 50 ml Molybdatlösung. Die Komplexverbindung wird nach 4—12 Std filtriert, 2mal mit 1%iger Salpetersäure und dann mit 1%iger Kaliumnitratlösung bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Der Niederschlag wird in titrierter Natronlauge gelöst und der Alkaliüberschuß mit Salpetersäure zurücktitriert.

Phosphorbestimmung in kohlenstoffarmen Ferrochrom. Man löst 1 g Späne oder Pulver in 20 ml Schwefelsäure (1 : 3), dampft bis zur Nebelbildung ein und oxydiert mit einigen Tropfen Salpetersäure (1,4). Die Lösung wird verdünnt und die Kieselsäure getrennt. Das Filtrat wird mit Wasser auf 150 ml verdünnt, bis zum Sieden erhitzt, mit 150 ml 20%iger Ammoniumpersulfat-Lösung versetzt, worauf man die Hydroxyde mit Ammoniak fällt. Der Niederschlag wird mit heißem Wasser gewaschen und mit 8 ml Salpetersäure (1,4) gelöst. Man dampft die Lösung auf 25 ml ein, fügt 20 ml 36%iger Ammoniumnitrat-Lösung und 1 ml 8%ige Lösung von Mohrschem Salz hinzu und fällt Phosphor mit 50 ml Molybdatlösung. Die weitere Analyse verläuft wie oben beschrieben.

Die genauesten Resultate werden nach der *Methode des Laboratoriums für Standardproben* erhalten. Man löst 1 g Späne durch Erwärmen in 30 ml mit Brom gesättigter Salzsäure (1,19). Die Lösung wird mit 15 ml Salpetersäure (1,4) und 20 ml Schwefelsäure (1 : 1) eingedampft, mit 100 bis 150 ml Wasser verdünnt und die Kieselsäure getrennt. Das Filtrat wird mit 150 ml 20%iger Ammoniumpersulfatlösung 10—15 min bis zur Rotfärbung gekocht, worauf man Eisen und Phosphat

[1] Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **31**, 1108 (1949).

mit Ammoniak fällt. Der Niederschlag wird 4—5 mal mit heißem Wasser gewaschen, mit Wasser in einen Kolben gespült, mit 7—8 ml Salpetersäure (1,4) gelöst und die Lösung auf 30—40 ml eingeengt. Die konzentrierte Lösung wird zum Sieden gebracht und die organischen Substanzen werden mit 2 ml 2,5%iger Kaliumpermanganatlösung oxydiert. Der Mangandioxydniederschlag wird durch Kochen mit 5%iger Natriumnitritlösung zersetzt. Man neutralisiert nun die Lösung mit 10—15 ml starkem Ammoniak bis zur vollständigen Fällung von Eisenhydroxyd, welches mit 3—5 ml Salpetersäure (1,4) gelöst wird. Die Lösung wird mit 20 g Ammoniumnitrat versetzt, Vanadium mit einigen Tropfen 8%iger Lösung von Mohrschem Salz reduziert und Phosphor mit 80 ml Molybdatlösung gefällt. Für Betriebsanalysen kann die Fällung des Eisens entfallen.

Die Annahme, daß in Ferrochromguß Phosphor unregelmäßig verteilt sei, erweist sich durch eingehende Versuche und Untersuchungen als irrtümlich.

A. Trofimow.

Kohlenstoff. Zur Kohlenstoffbestimmung in Stahl und anderen Produkten des metallurgischen Betriebs beschreibt B. G. A. Generosow[1] eine vorteilhafte maßanalytische Ausführungsform des Verfahrens der Verbrennung im Sauerstoffstrom, wobei Barytwasser als Absorptionsmittel für das gebildete Kohlendioxyd dient. Bei einer Einwaage von 1 g Stahl sind die erhaltenen Werte auf 0,001—0,002% genau. Bei Halbmikroausführung mit 0,1 oder 0,05 g Einwaage wird dementsprechend noch eine Genauigkeit von 0,02—0,03% erreicht. Die Verbrennung wird wie üblich in einem Porzellanrohr bis 1250—1350° C ausgeführt. Die aus dem Ofen austretenden Verbrennungsgase werden durch Waschen mit gesättigter Chromschwefelsäure in 2 hochwirksamen Waschflaschen von Schwefeldioxyd und sonstigen Beimengungen befreit. Das Absorptionsgefäß für Kohlendioxyd besteht im wesentlichen aus einem kolbenförmigen Teil und einem unten daran angeschmolzenen schräg aufsteigenden 10-Kugelrohr. Die Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs wird so eingestellt, daß die Gasblasen in den Waschflaschen gerade noch gezählt werden können. Das Absorptiongefäß wird mit 20 ml 0,01 n Bariumhydroxydlösung beschickt. Nach der Verbrennung, die in der Regel in 10 min beendet ist, wird sofort der Überschuß der Bariumhydroxydlösung mit 0,01 n Salzsäure unter Verwendung Thymolphtalein als Indicator zurücktitriert, ohne vorher das gebildete Bariumcarbonat abzufiltrieren. Zu Beginn der täglichen Arbeit und noch mehrmals im Verlauf des Tages, wird eine Blindverbrennung mit 1 g Blei (Kohlenstoffgehalt nicht über 0,003%) als Einwaage ausgeführt, deren Ergebnis bei jeder Bestimmung abzuziehen ist. Der genaue Titer der 0,01 n Salzsäure wird durch Verbrennung einer Stahlprobe mit bekanntem Kohlenstoffgehalt ermittelt.

W. Antoni.

Bei dem von P. Agassant und J. L. Andrieux[2] angegebenen Verfahren zur *Kohlenstoffbestimmung im Stahl* wird das bei der Verbrennung entstandene Kohlendioxyd ebenfalls in Barytwasser aufgefangen, seine Menge wird aber durch Trübungsmessung festgestellt. Zur Durchführung der Bestimmung dient die etwas modifizierte Ströhlein-Apparatur (Abb. 1). Das aus dem Ofen (1) kommende Gas geht zunächst durch eine mit Chromschwefelsäure—Bimsstein gefüllte Waschflasche (2), um SO_3 zu entfernen. Dann folgt ein kurzes, mit Glaswolle gefülltes Rohr (3) als Staubfilter, hierauf eine mit Wassermantel gekühlte Glascapillare (4) und schließlich die Bürette *B*, in der das Gas über gesättigter NaCl-Lösung als Sperrflüssigkeit gesammelt wird. Zur Bestimmung drückt man das Gas in das Absorptionsgefäß *A*,

[1] Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **31**, 1019 (1949).

[2] Bull. Soc. chim. France **1950**, 253.

welches Barytwasser (10 g $Ba[OH]_2 \cdot 8\,H_2O$ im Liter) enthält. Der unabsorbierte Gasrest geht durch das Natronkalkrohr *T* ins Freie. Die Trübungsmessung erfolgt mit einem geeigneten Photocolorimeter. Der Kohlenstoffgehalt wird einer Eichkurve entnommen. Das Verfahren ergab für unlegierte und legierte Stähler sowie für andere Legierungen mit Kohlenstoffgehalten von 0,015—0,10% C auf mindestens $\pm$ 0,0025% C genaue Resultate. Meist ist die Genauigkeit noch größer. Unter 0,01% C wird das Verfahren ungenau, oberhalb 0,1% C hat es kein Interesse mehr.

Für die Bestimmung kleiner Kohlenstoffgehalte (unter 0,03%) in Stahl werden von E. L. Bennett, J. H. Harley und R. M. Fowler[1] sowie von K. Gardner, W. J. Rowland und H. Thomas[2] Verfahren beschrieben, bei welchen das bei der Verbrennung des Stahls entstandene Kohlendioxyd in Barytwasser aufgefangen und aus der Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit der Lösung bestimmt wird. Das Verfahren ist bereits vor längerer Zeit von J. R. Cain und L. C. Maxwell[3] für die Bestimmung von 0,2—1% C im Stahl empfohlen worden. G. Ericson[4] erhielt damit bei Stählen mit weniger als 0,05% C auf $\pm$ 0,0005% C genaue Werte. Die Absorption des Kohlendioxyds aus den Verbrennungsgasen erfolgt in einer leistungsfähigen Waschflasche, in der gleichzeitig die Elektroden zur Bestimmung der Leitfähigkeit untergebracht sind. Gardner u. Mitarb. füllen das Absorptionsgefäß mit 50 ml einer Lösung von 1 g Ba $(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$ im Liter, der zur Sicherstellung vollständiger Absorption 10 ml 2%ige Lösung von Lissapol N, einem oberflächenaktiven Stoff, zugefügt werden. Auf den genauen Gehalt des Barytwassers kommt es nicht an. Die Verbrennung des Stahls erfolgt wie üblich bei 1200—1250° C im Sauerstoffstrom, der mit einer Geschwindigkeit von 2,7 bis 3,0 Litern je Std durch den Apparat geleitet und während des Verbrennungsvorganges selbst entsprechend verstärkt wird. Das Absorptions-Leitfähigkeitsgefäß befindet sich in einem auf 20 $\pm$ 0,1° C gehaltenen Wasserbad. Man mißt die Leitfähigkeit in Abständen von 5 min, bis die Ablesungen konstant bleiben. Dies wird bei Stählen mit weniger als 0,01% C in 20 min, bei höherem C-Gehalt in etwa 30 min erreicht. Der Zusammenhang zwischen C-Gehalt und Leitfähigkeit wird Kurven entnommen, die in der Arbeit abgebildet sind, die man sich aber aus den bekannten Leitfähigkeitswerten von Bariumhydroxydlösungen auch selbst konstruieren kann. Verbrennungsrohr und Schiffchen werden vor der Bestimmung bei 700—800° C im Sauerstoffstrom ausgeglüht, um oberflächlich adsorbiertes CO_2 auszutreiben. Nach den von Gardner u. Mitarb. mitgeteilten Analysenbelegen liefert das Verfahren bei C-Gehalten unter 0,03% C auf mindestens $\pm$ 0,0005% C genaue Werte. Bennet u. Mitarb.

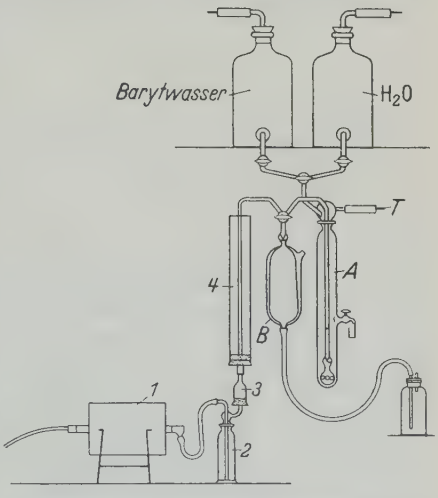
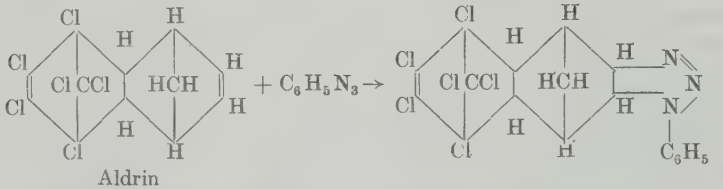


Abb. 1. Kohlenstoffbestimmungsapparat nach Agassant und Andrieux.

[1] Analytic. Chemistry **22**, 445 (1950).
[2] Analyst (Lond.) **75**, 173 (1950).
[3] Ind. Eng. Chem. **11**, 852 (1919); vgl. diese **Z. 102**, 202 (1935).
[4] Jernkontor. Ann. **128**, 579 (1944).

verwenden eine Differenzschaltung, bei welcher nicht die Absolutwerte der Leitfähigkeit, sondern unter Zuhilfenahme von Bezugselektroden die Änderungen der Leitfähigkeit in dem Adsorptionsgefäß gegenüber der Ausgangslösung gemessen werden. Als Absorptionsflüssigkeit dient eine 0,1%ige Lösung von Bariumhydroxyd in CO_2-freiem Wasser die 1 g Gelatine und 5 ml 2-Äthylhexanol enthält. Die Eichkurve wird mit Standard-Stählen von genau bekanntem C-Gehalt aufgestellt. Nach den Angaben der Verfasser betragen die Abweichungen vom Mittelwert bei 0,027% C etwa ± 0,002% C, bei 0,0022% C etwa 0,0001% C. A. KURTENACKER.

Insekticide, Herbicide. *Aldrin („Verbindung 118")*, ist ein hochwirksames, aber alkalibeständiges Insektizid, für das die auf HCl-Abspaltung beruhenden Bestimmungsverfahren fortfallen, wie sie für andere insektizide Halogenkohlenwasserstoffe in Anwendung sind. Nach A. A. DANISH und REX E. LIDOV[1] reagiert Aldrin mit Phenylacid quantitativ unter Bildung eines Phenyldihydrotriazolderivates



Aldrin

das seinerseits mit diazotiertem Dinitroanilin in stark saurem Medium kräftig rote Färbungen liefert. 10—40 µg Aldrin in den erforderlichen 10 ml Lösung können so mit einem Spektralphotometer bequem bestimmt werden. Die Bestimmung des Wirkstoffes ist möglich in Stäubemitteln, im Harn, vielleicht auch in Milch und in Rückständen auf Blättern. Die Gegenwart anderer bekannter Insekticide wie Chlordan, DDT, Methoxychlor, Hexachlorcyclohexan, Toxaphen stört nicht, selbst nicht ein großer Überschuß der strukturell verwandten „Verbindung 497." Störungen wären von dem Insektenabschreckmittel Dimalon (Bicyclo-(2, 2, 1)-5-hepten-2, 3-dicarbonsäuredimethylester) und dem Pyrethrum-Aktivator Octacid 264 (dem N-Oktylimid der genannten Säure) zu erwarten. Beide Stoffe sind aber in Handelszubereitungen von Aldrin nicht anzunehmen.

Für die Isolierung von Aldrin aus Gemischen eignet sich besonders Hexan (Kp 60—70°). Pulverförmige Präparate extrahiert man damit ½ -1 Std im Soxhlet-Apparat. Die erhaltenen Lösungen werden durch Verdünnen oder Einengen auf einen Gehalt von 15—150 µg/ml eingestellt. Genau 1 ml der auf ein geeignetes Volumen aufgefüllten Hexanlösung wird in ein Spektrophotometer-Rohr gebracht und mit 2 Tropfen (= 30—40 mg) Phenylacid[2] (am Gebrauchstage frisch destilliert; Kp_5 49—50° C) versetzt. Man stellt das Rohr in ein kleines Gefäß mit Mineralöl und das Ganze in einen Vakuum-Exsikkator, an den man für 10—20 min Wasserstrahl-Vakuum legt. Der verbleibende Tropfen wird im Rohr genau 30 min auf 75—80° erhitzt. Nach der hierbei erfolgten Triazolbildung wird der Überschuß Phenylacid durch vollständiges Eintauchen des Rohres in ein Wasserbad von 45—50° und 3 min langes Anschließen an ein Vakuum von 1—2 mm entfernt. Bis zu diesem Punkt darf kein starkes direktes Licht auf die Mischungen fallen. Der fast farblose Rückstand wird jetzt in 5,0 ml abs. Äthanol gelöst, mit 1,0 ml konzentrierter Salzsäure und mit genau 0,3 ml Diazoniumlösung (Herstellung s. u.) versetzt. Man mischt gut, läßt 20 min stehen (Orangefärbung) und füllt mit 3,7 ml Schwefelsäure

[1] Analytic. Chemistry **22**, 702 (1950).

[2] R. O. LINDSAY und C. F. H. ALLEN, „Organic Syntheses", Vol. 22, S. 96 New York, John Wiley a. Sons, 1942.

(2 Vol. konz. Säure und 1 Vol. Wasser) auf 10 ml auf. Nach abermaligem Mischen läßt man mindestens 3 min stehen (Rotfärbung). Mit einem Blindversuch, der zu gleicher Zeit angesetzt wurde, stellt man das Galvanometer auf 100% Durchlässigkeitsanzeige bei 515 mμ ein und liest dann die Durchlässigkeit der roten Analysenlösung ab. Die Auswertung erfolgt nach Eichkurve. In gewissen Fällen kann die Verdünnung der erzielten Farblösungen (und des Blindversuches) mit einer Verdünnungslösung (siehe Original) günstig sein.

Herstellung der Diazoniumlösung: 1,5 g 2,4-Dinitroanilin werden in 30,0 ml konzentrierter Schwefelsäure bei 90° gelöst. Auf die auf 0° abgekühlte Lösung streut man durch ein Sieb 0,7 g feingepulvertes Natriumnitrit. Nach 1—2stündigem Stehen bei höchstens 15° löst sich das Nitrit. Zur erhaltenen Lösung werden 40,0 ml 85%ige Phosphorsäure unter Rühren bei höchstens 40° gegeben. Man läßt dann noch 2 Std bei Zimmertemperatur stehen. Die hellgelbe Lösung ist mindestens 1 Woche haltbar. Orange verfärbte Lösungen sind zu verwerfen.

Parathion. Für die colorimetrische Mikrobestimmung von „E 605", Parathion, (Diäthyl-p-nitrophenyl-thiophosphat) benutzt J. C. Gage[1] eine Modifikation des Verfahrens von P. R. Averell und M. V. Norris[2], mit welcher man 5 μg Parathion je ml auf 2% genau bestimmen kann. Das Verfahren gestattet durch seine Empfindlichkeit die Bestimmung von Parathion in der Luft von Fabrikationsräumen und in Pflanzenmaterial; mit geeigneten Abänderungen kann es auch zur Bestimmung größerer Mengen benutzt werden. Es ist nicht völlig spezifisch für Parathion, denn auch einige andere p-Nitrophenylester (nicht dagegen freies p-Nitrophenol) sprechen dabei an, ebenso Amine, die unter den Reaktionsbedingungen Azofarbstoffe liefern. Solche Amine lassen sich aber vom Parathion mit verdünnter Säure abtrennen.

Etwa 15 ml einer Toluollösung, die höchstens 7 μg Parathion je ml enthält, bringt man in ein Reagensrohr (16 × 2,5 cm), das einen angeschliffenen 30 cm-Luftkühler trägt. Es werden 0,25 ml reiner Eisessig und 0,25 g Zinkstaub zugefügt, worauf in einem Ölbad (130—140° C) 15 min unter Rückfluß gekocht wird. Nach Abkühlen läßt man das Zink absitzen und bringt 10 ml der klaren Lösung in ein 160 × 16 mm-Rohr mit Stopfen. Hierin schüttelt man die Toluollösung 3 min mit 2,5 ml 0,5 n Salzsäure. Nach Trennung der Schichten werden 2 ml der wäßrigen Phase in ein Rohr pipettiert, das eine Marke bei 5 ml trägt. Man fügt 0,2 ml 0,25%iger Natriumnitritlösung zu (die wöchentlich aus 5%iger im Kühlschrank aufbewahrter Lösung frisch zu bereiten ist), mischt, läßt 15 min stehen, fügt dann 0,4 ml 1%iger Lösung von N-β-Sulfatoäthyl-m-toluidin, danach 0,6 ml 10%ige Natronlauge zu, mischt und läßt wieder 15 min stehen. Nach Zusatz von 3 Tropfen konzentrierter Salzsäure und 1 ml 95%igem Alkohol wird mit destilliertem Wasser auf 5 ml aufgefüllt. Die Färbungen werden stets gegen einen mit reinem Toluol durchgeführten Blindversuch gemessen. Wird Pflanzenmaterial untersucht, so muß das Toluol des Blindversuchs mit ähnlichem Pflanzenmaterial geschüttelt werden, das kein Parathion enthält. Die Färbungen können sofort gemessen werden, sind aber auch einige Stunden haltbar. Für ein Spektrophotometer wird die Ablesung bei 510 mμ empfohlen, für das Spekker-Absorptiometer das Ilford-Filter Nr. 604.

Die polarographische Bestimmung von Parathion ist nach C. V. Bowen und Fred Edwards jr.[3] in Aceton-Wasserlösung mit 0,05 n Kaliumchlorid als Elektrolyt unter Zusatz von 0,01% Gelatine bei 25 ± 0,5° C möglich, und zwar sowohl im technischen Wirkstoff als in Handelszubereitungen mit nur 1—30% Parathion. Genauigkeit: ± 1%. Grenzkonzentration: 2 mg je 100 ml bei der benutzten Em-

[1] Analyst (London) **75**, 189 (1950).
[2] Analytic. Chemistry **20**, 753 (1948).
[3] Analytic. Chemistry **22**, 706 (1950).

pfindlichkeitseinstellung von 0,02 bis 0,04 Mikroamp. je mm. Eine Erhöhung der Empfindlichkeit auf 0,003 Mikroamp. je mm läßt eine Bestimmung in der Konzentration $1 : 10^6$ möglich erscheinen. p-Nitrophenol, eine wichtige Verunreinigung von technischem Parathion, wird an der Tropfelektrode erst nach vollständiger Zersetzung des Parathions reduziert. Eine Störung wäre dagegen von der Anwesenheit des O-Analogen (Diäthyl-p-nitro-phenyl-phosphat) zu erwarten. Dessen Vorkommen im technischen Parathion ist aber kaum anzunehmen.

Wenigstens 1 g Fertigpräparat (Stäubemittel) wird in verschlossener Flasche 1 Std lang mit soviel Aceton unter öfterem Schütteln stehengelassen, daß ein Extrakt mit etwa 1 mg Parathion im ml zu erwarten ist. Nach 10minütigem ruhigem Stehen wird ein Teil der Lösung in einem glasverstopften Röhrchen klar zentrifugiert. Mit Anteilen dieser Lösung, die etwa 10 mg Parathion enthalten, wird die Analyse in folgender Weise durchgeführt. Der Anteil wird in einem 100 ml-Meßkolben mit 40 ml Aceton, dann mit einer Lösung von 0,35 g Kaliumchlorid und 0,6 g Essigsäure in etwa 25 ml Wasser und schließlich mit einer warm bereiteten, dann abgekühlten Lösung von 0,01 g Gelatine in wenigen ml Wasser versetzt. Nach dem Auffüllen enthält die Lösung also 50% Aceton, 0,01% Gelatine, 0,05 n KCl und 0,1 n Essigsäure.

Der Probenraum der Zelle wird ohne Herausnahme aus dem Thermostaten ($25 \pm 0{,}5°$ C) durch Absaugen entleert und mit Aceton, dann mit einem Teil der Probelösung gespült, bevor die Hauptmenge der Probe eingefüllt wird. Luftsauerstoff wird 10 min lang durch Stickstoff entfernt, der zuvor Aceton-Wasser (1:1) passiert hat. Die Polarogramme nimmt man bei Empfindlichkeits-Einstellungen von 0,02, 0,03 oder 0,04 Mikroamp. je mm zwischen 0 und $-1{,}5$ V auf. Elektrische Geräte wie Heizplatten, Ventilatoren am gleichen Strang können die Aufnahme stören! Zersetzungsspannung: $-0{,}30$ V, Halbstufenpotential: $-0{,}39$ V gegen gesättigte Kalomel-Elektrode. Zur Auswertung der erhaltenen Stufen muß man Eichkurven mit reinem Parathion (Smp $\pm 6°$ C) anlegen, das nach dem Verfahren von F. J. Edwards und S. A. Hall[1] bereitet werden kann. W. Fischer.

Zum Mikronachweis von Parathion in Orangen- oder Citronenöl verwenden F. A. Gunther und R. C. Blum[2] die von P. R. Averell und M. V. Norris[3] angegebene Reaktion, die auf der Reduktion der Nitro- zur Aminogruppe und darauffolgender Diazotierung und Kupplung mit N-1-Naphthyläthylendiamin beruht. Es entsteht ein magentafarbener Farbstoff.

Man bringt 1 Tropfen des zu prüfenden Öls in eine Proberöhre, fügt je 2 Tropfen Äthylalkohol und Wasser, 1 Tropfen konz. Salzsäure und etwa 0,1 g Zinkstaub zu. Hierauf erhitzt man 5 min im Wasserbad, filtriert durch ein Baumwollfilter in eine Zentrifugierröhre, wäscht mit 2 Tropfen Wasser nach, versetzt das Filtrat mit 1 Tropfen 0,25%iger $NaNO_2$-Lösung, nach 5 min mit 1 Tropfen 2,5%iger Lösung von Amoniumsulfamat und nach weiteren 2 min mit 2 Tropfen 1%iger Lösung von N-1-Naphthyläthylendiamindihydrochlorid. Wenn innerhalb 10 min Magentafarbe auftritt, ist Parathion anwesend. Eine Blindprobe mit parathionfreiem Öl ist zu empfehlen.

Man kann noch etwa 1 μg Parathion in 1 Tropfen Öl auf diese Art nachweisen entsprechend etwa 25 Teile Parathion per Million. Bei Anwendung von 2 Tropfen Öl kann die Empfindlichkeit noch etwas gesteigert werden, größere Probemengen geben aber unsichere Resultate, weil dann auch andere vorhandene Nitroverbindungen reagieren.

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1567 (1949).
[2] Analytic. Chemistry **22**, 1450 (1950).
[3] Analytic. Chemistry **20**, 753 (1948).

Zur Bestimmung von Octachlor (Chlordan) durch Dehalogenisation mit alkoholischer Kalilauge empfiehlt E. Romano[1] auf Grund eingehender Untersuchungen folgende Arbeitsweise: 0,5 g Chlordan werden in 20 ml Petroläther gelöst. Dann dehalogeniert man durch 30 min langes Behandeln mit 20 ml alkoholischer n Kalilauge im Wasserbade bei 80° C. Das abgespaltene Chlor-Ion wird durch Titration nach Volhard bestimmt. 1 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung entspricht 0,0476 g Chlordan. A. Kurtenacker.

Die Bestimmung des Arsens in Insekticiden ohne zeitraubende Destillation ist nach J. T. Odencrantz und W. Riemann[2] möglich, wenn man die Lösung des Präparates in Salzsäure durch eine Kationen austauschende Säule schickt. Hierbei werden sämtliche störenden Kationen innerhalb 5 min vom Arsen getrennt. Die Verfasser benutzten den Harzaustauscher Ion-X in 60—100 Maschen-Korngröße, der in ein Allihn-Röhrchen von 10 cm Höhe und 2,7 cm ∅ eingefüllt wurde. Der Austauscher wird durch Behandeln mit 2 Salzsäure regeneriert. Für die Bestimmung von As^V wird die Probe in verdünnter Salzsäure gelöst und das Filtrat durch die Säule geschickt. Das 5wertige As wird mit KJ umgesetzt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. 3wertiges As wird in salzsaurer Lösung nach Passieren der Säule neutralisiert und in Gegenwart von überschüssigem Natriumbicarbonat mit Jod titriert. Gesamtarsen wird als As^V bestimmt, nachdem die Probe zuvor mit $HNO_3 + KBrO_3$ oxydiert und der Bromatüberschuß durch Eindampfen mit Salzsäure zerstört worden ist. Die erzielten Ergebnisse stimmen, bei gleicher Genauigkeit, mit denen der amtlichen Methode[3] überein. W. Fischer.

Eine Methode zur Bestimmung von 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure, einem Herbicid, entwickeln B. Warshowsky und E. I. Schantz[4], indem sie den zu untersuchenden Boden mit Wasser auslaugen, das Ausgelaugte ansäuern und mit Äthyläther extrahieren. Der Extrakt wird bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand wird zwischen Tributylphosphat und Phosphatpuffer von $p_H 7$ aufgeteilt. Für die Teilung zwischen den beiden Lösungsmitteln wird ein Craig-Apparat[5] benutzt. Der Apparat enthält 24 Röhren. Die Konzentration der Verbindung in der Tributylphosphatschicht jeder Röhre wird durch Messung der Extinktion bei einer Wellenlänge von 284 $m\mu$ bestimmt. Von dem in einer Reihe von Röhren gefundenen Betrag kann die Konzentration in der Originalprobe berechnet werden. K.-H. Lichtenberger.

Über die Brauchbarkeit verschiedener Methoden zur Bestimmung oberflächenaktiver Stoffe in verdünnten Lösungen berichtet P. W. O. Wijga[6].

Anionaktive Stoffe: Die Titration der anionaktiven Stoffe mit kationaktiven wird als gut reproduzierbar bezeichnet. Ihre allgemeine Anwendbarkeit wird jedoch durch die Tatsache beschränkt, daß bei einigen dieser Substanzen sich der Endpunkt der Titration bei Gegenwart von Salzen verschieben kann. — Die polarographische Methode (besonders üblich bei Mersolaten) beruht auf der Beobachtung, daß oberflächenaktive Stoffe das Maximum der polarographischen Stromspannungskurve herabdrücken. Ihre Genauigkeit wird bei Konzentrationen der zu unter-

[1] Annali della Sperimentazione Agraria [N. Ser.] **IV**, 295 (1950).
[2] Analytic. Chemistry **22**, 1066 (1950).
[3] Assoc. Offic. Agric. Chemists, „Official and Tentative Methods of Analysis", 6. Aufl. S. 53 (1945).
[4] Analytic. Chemistry **22**, 460 (1950).
[5] Vgl. diese Z. **131**, 126 (1950).
[6] Chem. Weekbl. **45**, 477 (1949).

suchenden Stoffe von 0,1—0,4% mit 2% angegeben. Nachteilig ist das Anfertigen von Eichkurven für jede Substanz. — Die Umsetzung mit organischen Basen (Benzidinchlorhydrat, p-Toluidinchlorhydrat u. a.) und Titration mit Lauge nach Entfernen der unlöslichen Verbindungen liefert bei niedermolekularen Substanzen zu niedrige Werte. — Eine weitere Titrationsmethode bedient sich der Tatsache, daß die Farbe einiger Indicatorlösungen durch anion- und kationaktive Stoffe beinflußt wird. Man läßt so lange eine eingestellte Lösung an kationaktiver Substanz zufließen, bis eine bestimmte Verschiebung der Farbe des Indicators erreicht ist. Die Methode wurde durch den Verfasser dadurch verbessert, daß die Titration im gepufferten Milieu mitten im Umschlagsbereich des Indicators vorgenommen wird. Geeignet sind Bromphenolblau bei p_H 3,6 und Bromkresolblau bei p_H 4,9. — Die Löslichkeit der mit kationaktiven Stoffen sich bildenden, an sich schwerlöslichen Verbindungen nimmt zu bei Überschuß eines der beiden Stoffe. Die Menge des Unlöslichen erreicht also im Äquivalenzpunkt ein Maximum, das nephelometrisch ermittelt werden kann. Die Genauigkeit dieser Methode wird mit 5% angegeben. Die Schärfe des Maximums soll in manchen Fällen nach Zufügen eines nichtionogenen oberflächenaktiven Stoffes gesteigert werden können. — Die Titration im Zweiphasensystem geht davon aus, daß bestimmte Farbstoffsalze von oberflächenaktiven Stoffen in Chloroform löslich sind. Verfasser verwendet den sauren Farbstoff Pontamin Fast Red 8 BM, der mit kationaktiven Stoffen ein chloroformlösliches Salz bildet, im p_H-Bereich von 2—12 verwendbar ist und deshalb nicht nur zur Bestimmung von Alkylsulfaten und -sulfonaten, sondern auch von Seifen brauchbar ist. Bei Substanzen unter 11 C-Atomen werden zu niedrige Werte erhalten. Anorganische Salze wie Borax, Natriumbicarbonat, Natriumphosphat, Magnesiumchlorid, Calciumchlorid stören nicht in einer Konzentration, die das Fünffache des Netzmittels beträgt. Man verfährt folgendermaßen:

Zu 10 ml der Lösung des anionaktiven Stoffes werden in einem Schüttelzylinder 25 ml Chloroform, 10 Tropfen Farbstofflösung und dest. Wasser bis zur 75 ml-Marke zugefügt. In einem Vorversuch wird die ungefähre Menge an kationaktiver Lösung bestimmt, die notwendig ist, um den Endpunkt zu erreichen, der durch eine orange Färbung der Chloroformschicht angedeutet wird. Bei der eigentlichen Bestimmung wird dann gegen den Endpunkt sehr vorsichtig titriert und jeweils nach Zusatz von 0,1 ml vorsichtig umgeschüttelt. Maßlösung: 0,005 n Cetylpyridiniumbromid, Farbstofflösung: 3 g Pontamin im Liter, einige Tropfen 0,1 n Salzsäure zur besseren Haltbarkeit.

Für die Bestimmung der kationaktiven Stoffe lassen sich die meisten Methoden umkehren.

Eine spezifische Methode zur Bestimmung nicht ionogener oberflächenaktiver Stoffe existiert nicht. Es besteht jedoch die Möglichkeit, nach Aufstellung einer Eichkurve die Oberflächenspannung zur Bestimmung heranzuziehen oder aber von der gemeinsamen Eigenschaft aller oberflächenaktiven Stoffe Gebrauch zu machen, die Maxima der polarographischen Stromspannungskurven herabzudrücken.

L. Acker.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen.

Über die Bestimmung des Kaliums als Tetraphenyl-bor-kalium.

Von

P. Raff und W. Brotz.

Mit 6 Textabbildungen.

(Eingegangen am 18. April 1951.)

Wie bereits G. Wittig und Mitarbeiter[1] fanden, eignet sich das *Tetraphenyl-bor-kalium* in besonderem Maße zum Nachweis und zur Bestimmung des *Kaliums*[2].

1. Die Löslichkeit von Tetraphenyl-bor-kalium ist im Vergleich zu den bisher bekannten, zur Analyse verwendeten Kaliumsalzen außer-

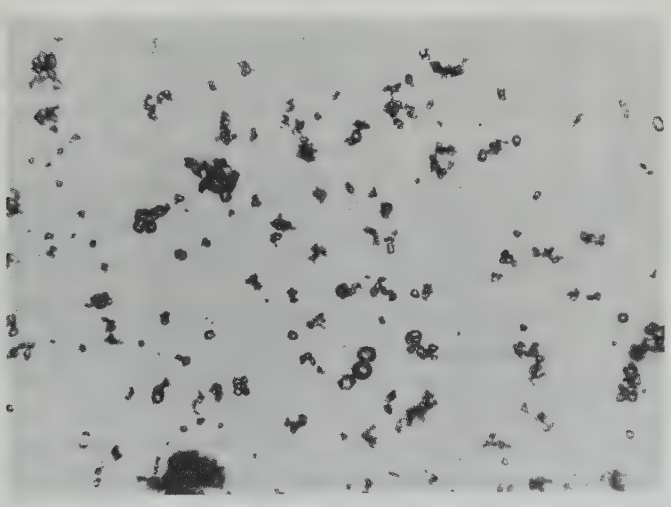


Abb. 1. $K[B(C_6H_5)_4]$, aus wäßriger Lösung bei 70° gefällt; langsame Abkühlung. Vergrößerung 900×.

ordentlich gering. Sie unterschreitet die molare Löslichkeit des *Silberchlorids* um eine Zehnerpotenz.

2. Die *Zusammensetzung* des Körpers ist eindeutig definiert und entspricht genau der Formel $K[B(C_6H_5)_4]$. Das Salz krystallisiert wasser-

[1] Liebigs Ann. **563**, 118, 126 (1949).

[2] Die folgenden Ausführungen gelten ebenso für *Rubidium* und *Cäsium*. Die Löslichkeit der entsprechenden Tetraphenyl-bor-salze in Wasser ist noch geringer als die des Kaliumsalzes.

frei, infolgedessen erübrigen sich besondere Vorsichtsmaßnahmen beim Trocknen.

3. Die *thermische Stabilität* des Salzes ist überraschend groß, so daß beim Trocknen auch größere Temperaturdifferenzen ohne Einfluß auf das Analysenergebnis bleiben.

4. *Fällbarkeit und Filtrierbarkeit* sind gut und entsprechen der des *Silberchlorids*. Die günstigsten Resultate erzielt man beim Arbeiten in schwach essigsaurer Lösung.

5. Die *Ausführung der Bestimmungen* erfordert im Gegensatz zur *Überchlorsäure-Methode* keinerlei Übung oder Einarbeitung. So wurden im anorganischen Anfängerpraktikum des hiesigen Institutes Kalium-Bestimmungen nach dem neuen Verfahren mit überraschender Genauigkeit ausgeführt.

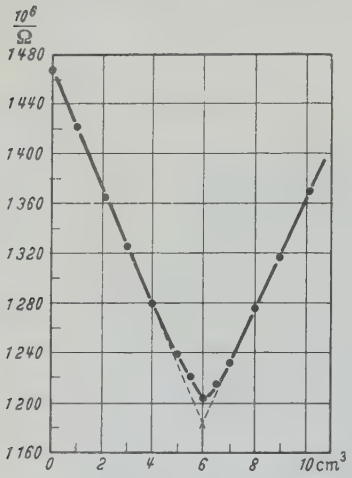


Abb. 2.
Leitfähigkeitstitration; vorgelegt: Kaliumbromid-Lösung, schwach essigsauer; zugegeben: Tetraphenyl-bor-lithium-Lösung.

6. Besonders vorteilhaft ist es, daß bei *Gesteinsanalysen* usw. die Summe der Alkalien als Sulfat bestimmt werden kann, da das Kalium anschließend aus wäßriger Lösung gefällt wird.

7. Die Fällung kann in Gegenwart von Lithium- und Natriumsalzen, sowie sämtlicher Erdalkalien durchgeführt werden.

Da *Ammonium-Ionen* ebenfalls ein schwerlösliches Tetraphenyl-borsalz bilden, sind Ammonsalze vor der Bestimmung zu entfernen.

8. Außerordentlich günstig ist bei der neuen Bestimmungsart der hohe *Umrechnungsfaktor* $K/K[B(C_6H_5)_4] = 0{,}1091$, $\log f = 03787$.

9. Infolge der verschiedenen Ionenbeweglichkeiten von Lithium-, bzw. Natrium-Ionen einerseits und Kalium-Ionen andererseits kann Kalium ebenfalls durch *Leitfähigkeitstitration* bestimmt werden. Läßt man zu vorgelegter, schwach essigsaurer Kaliumsalzlösung eine Lösung von *Tetraphenyl-bor-lithium* z. B. zutropfen, so fällt *Tetraphenyl-bor-kalium* aus. In der Lösung werden Kalium-Ionen durch weniger bewegliche Lithium-Ionen ersetzt, d. h. die Leitfähigkeit sinkt bis zum Äquivalenzpunkt. Wird weiteres Reagens zugegeben, so steigt die Leitfähigkeit wieder an, da jetzt die Konzentration der Ionen erhöht wird. Die konduktometrische Methode eignet sich für Serienbestimmungen in besonderem Maße.

A. Reagenslösung.

Sowohl für die gravimetrischen als auch für die konduktometrischen Bestimmungen wurde eine etwa 0,1m wäßrige Lösung von *Tetraphenyl-bor-lithium*, bzw. *Tetraphenyl-bor-natrium*[1] verwendet.

Die wäßrige Lösung ist unbegrenzt haltbar.

B. Ausführung der gravimetrischen Bestimmung.

1. Fällung aus reinen Kaliumsalz-Lösungen.

Die bis zu 100 mg Kalium enthaltende Probe wird in 100—200 ml Wasser gelöst. Es wird nun soviel Essigsäure zugegeben, bis die Reaktion lackmus-sauer ist. Unter stetem Umrühren läßt man die Reagenslösung zutropfen; man verwendet das Reagens in 1½fachem bis doppeltem Überschuß. Dann läßt man etwa 5 min stehen und filtriert den Niederschlag durch ein Filter mittlerer Härte[2]. Die Fällung ist vollständig, wenn im Filtrat auf erneute Reagenszugabe keine Trübung auftritt. Der Niederschlag wird mit Wasser, dem wenige Tropfen Essigsäure zugegeben sind, gründlich ausgewaschen. Man trocknet im Trockenschrank bei 120°. Gewichtskonstanz ist bei den angegebenen Mengen nach 30 min erreicht.

2. Fällung in Gegenwart von Lithium- und Natriumsalzen.

Selbst sehr großer Überschuß an diesen Salzen stört die Bestimmung nicht. Man verfährt wie unter 1.

3. Fällung in Gegenwart der Erdalkalien.

Wird die Fällung in Gegenwart der Erdalkalien ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen vorgenommen, so sind die gefundenen Werte zu hoch, was durch die Adsorptionsfähigkeit des voluminösen Niederschlags leicht erklärbar ist. Führt man die Fällung in der Hitze bei etwa 70° durch, so gelangt man bei sehr langsamer Abkühlung zu brauchbaren Werten, muß dafür jedoch eine dadurch bedingte, ungleich längere Dauer für jede Bestimmung in Kauf nehmen.

Diese Schwierigkeiten werden umgangen, indem man durch Zugabe von *Sodalösung* zunächst die *Erdalkalien* als *Carbonate* ausfällt. Nun schließt sich die Fällung des *Kaliums* in der soda-alkalischen Lösung an, wie unter 1. beschrieben. Ist dies geschehen, so wird schließlich mit *Essigsäure* angesäuert, wobei nun die durch die Carbonat-Niederschläge inkludierten Reste an Kalium-Ionen ebenfalls gefällt werden.

[1] Tetraphenyl-bor-natrium ist unter dem Handelsnamen „Kalignost" von der Fa. *Heyl & Co.*, Chemisch-pharmazeutische Fabrik, Berlin-Steglitz, Werk *Hildesheim*, zu beziehen.

[2] Wir verwendeten für unsere Bestimmungen Porzellan-Filtertiegel A 2 oder A 1. Aus diesen läßt sich der Niederschlag mit Aceton bequem herauslösen.

Die Weiterverarbeitung erfolgt wie unter 1. Man erhält auf diese Weise einwandfreie Analysenwerte.

C. Ausführung der konduktometrischen Kalium-Bestimmung.

1. Reagenslösung.

Als Maßlösung diente bei unseren Versuchen eine etwa 0,1 m wäßrige Lösung von *Tetraphenyl-bor-lithium*. Diese wurde gegen eine 0,1 m *Kaliumbromid*-Lösung folgendermaßen eingestellt:

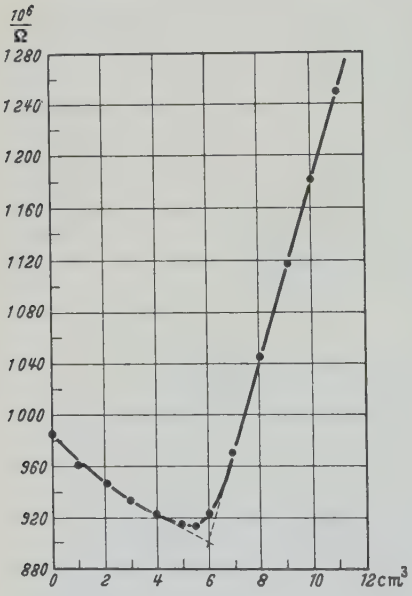


Abb. 3. Titration ohne Essigsäurezusatz.

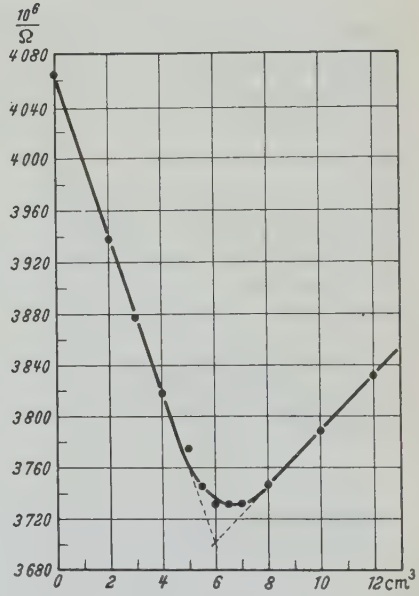


Abb. 4. Titration in Gegenwart von Natriumsalzen (Na : K = 4 : 1), essigsaures Medium.

In das Leitfähigkeitsgefäß wurden 25 ml der Kaliumbromidlösung gegeben, auf 150 ml verdünnt und mit wenig Essigsäure angesäuert[1]. Unter automatischem Durchrühren wurden aus einer Bürette jeweils 1 ml der einzustellenden Reagenslösung zugegeben. Die Einstellung eines reproduzierbaren Widerstandswertes erfolgte sehr rasch. Aus den beiden Ästen der Leitfähigkeitskurve ließ sich der Äquivalenzpunkt leicht und genau extrapolieren (s. Abb. 2).

Die Messungen wurden bei unseren Versuchen mit Brücke und Telefon nach der Minimum-Methode durchgeführt.

[1] Die Zugabe von Essigsäure erwies sich als zweckmäßig, da ohne diese die Titrationskurven eine leichte Krümmung aufwiesen (s. Abb. 3).

2. Bestimmung von Kaliumlösungen unbekannten Gehaltes.

Diese erfolgte analog der Einstellung der Maßlösung.

Auch bei Gegenwart von Natriumsalzen (Kalium : Natrium = etwa 1 : 4) erhält man noch brauchbare Leitfähigkeitskurven (s. Abb. 4).

Dagegen sind die Leitfähigkeitsänderungen bei Anwesenheit großer Mengen von Erdalkalisalzen nur noch gering (Abb. 5 u. 6), so daß bei unserer primitiven Versuchsanordnung etwas unsichere Werte resultierten.

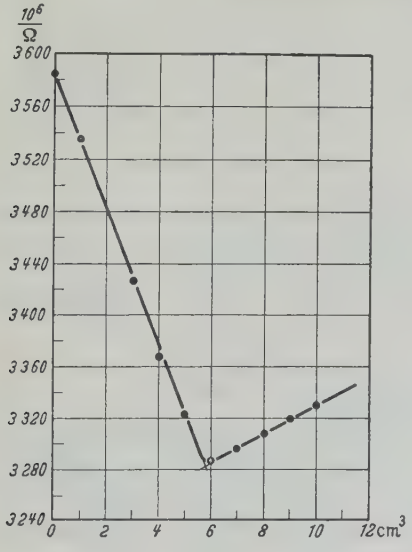


Abb. 5. K : Ba = 1 : 2.

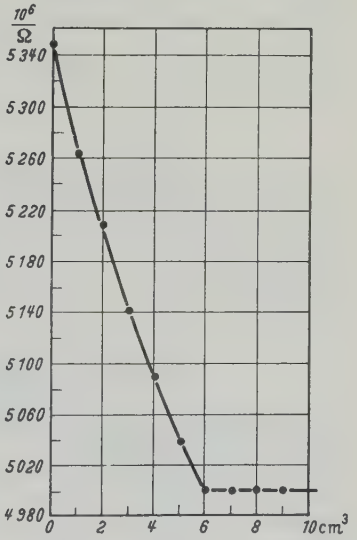


Abb. 6. Ca : K = 2 : 1.

Titrationen in Gegenwart von Erdalkalisalzen, essigsaures Medium.

D. Experimentelle Daten.

I. Bestimmung der ungefähren Löslichkeit von Tetraphenyl-bor-kalium in Wasser.

Eine Lösung von *Kaliumchlorid p. a.* wurde jeweils um eine Zehnerpotenz verdünnt. Nach jeder Verdünnung wurden 2 Proben zu je 3 ml entnommen. Die eine davon wurde mit 3 ml salpetersaurer *Silbernitrat*-Lösung, die andere mit 3 ml essigsaurer, 0,1 n *Tetraphenyl-bor-lithium*-Lösung versetzt.

Bei einer bestimmten Verdünnung erschien bei der mit Silbernitrat-Lösung versetzten Probe gerade noch die Andeutung einer Opalescenz, während beim Versetzen mit Tetraphenyl-bor-lithium-Lösung noch bei Verdünnung um eine weitere Zehnerpotenz eine deutliche Trübung auftrat. Bei weiterer Verdünnung um eine Zehnerpotenz blieb die entnommene Probe auch auf Zusatz von Tetraphenyl-bor-lithium-Lösung vollkommen klar.

Die molare Löslichkeit von *Tetraphenyl-bor-kalium* ist also um mindestens eine Zehnerpotenz geringer als die von *Silberchlorid*, d. h., es lösen sich weniger als 10^{-4} m Mol = $3{,}8 \cdot 10^{-5}$ g Tetraphenyl-bor-kalium in 100 ml Wasser.

Die Erfassungsgrenze liegt also bei weniger als $4 \cdot 10^{-6}$ g Kalium pro 100 ml Lösung.

II. Gravimetrische Test-Bestimmungen.

1. Reine Kaliumsalz-Lösungen.

Gegeben . .	20,50	20,50	12,30	4,10	mg K^+
Gefunden . .	187,80	187,56	112,80	37,61	mg $K[B(C_6H_5)_4]$
Entsprechend	20,50	20,47	12,31	4,10	mg K^+.

2. Kalium neben Natrium.

Zugesetztes Natriumsalz: *Natriumchlorid.*

Na : K[1] =	1 : 1	4 : 1	20 : 1	120 : 1	1000 : 1[2]	
Gegeben . .	20,50	20,54	20,54	4,10	4,10	mg K^+
Gefunden . .	187,92	188,40	188,40	37,16	38,15	mg $K[B(C_6H_5)_4]$
Entsprechend	20,50	20,56	20,56	4,05	4,16	mg K^+.

3. Kalium neben Magnesium, ohne Vorsichtsmaßnahme.

Zugesetztes Magnesiumsalz: *Magnesiumchlorid.*

Mg : K[1] . . =	1 : 1	3 : 1	3 : 1	25 : 1	50 : 1	
Gegeben . .	20,50	20,50	20,50	24,60	12,30	mg K^+
Gefunden . .	190,51	192,30	194,00	241,29	131,10	mg $K[B(C_6H_5)_4]$
Entsprechend	20,79	20,98	21,17	26,33	14,30	mg K^+.

4. Kalium neben Magnesium, bei 70° gefällt.

Zugesetztes Magnesiumsalz: *Magnesiumchlorid.*

Mg : K[1] . . =	1 : 1	6 : 1	10 : 1	30 : 1	150 : 1	
Gegeben . .	20,50	20,50	12,30	20,50	4,10	mg K^+
Gefunden . .	188,07	188,20	113,35	189,10	38,66	mg $K[B(C_6H_5)_4]$
Entsprechend	20,52	20,53	12,37	20,63	4,22	mg K^+.

5. Kalium neben Calcium, bei 70° gefällt.

Zugesetztes Calciumsalz: *Calciumchlorid.*

Ca : K[1] . . =	1 : 1	2 : 1	4 : 1	6 : 1	18 : 1	
Gegeben . .	20,50	20,50	24,60	24,60	12,30	mg K^+
Gefunden . .	187,86	189,07	225,80	226,23	113,59	mg $K[B(C_6H_5)_4]$
Entsprechend	20,50	20,63	24,64	24,69	12,39	mg K^+

6. Kalium neben Strontium, bei 70° gefällt.

Zugesetztes Strontiumsalz: *Strontiumchlorid.*

Sr : K[1] . . =	1 : 1	2 : 1	4 : 1	8 : 1	16 : 1	
Gegeben . .	20,50	20,50	20,50	20,50	20,50	mg K^+
Gefunden . .	187,74	188,30	187,80	187,90	187,55	mg $K[B(C_6H_5)_4]$
Entsprechend	20,48	20,55	20,49	20,50	20,46	mg K^+.

[1] Molverhältnisse.

[2] Bei dieser Bestimmung war als Natriumsalz Natriumacetat zugesetzt worden.

7. Kalium neben Barium, bei 70° gefällt.

Zugesetztes Bariumsalz: *Bariumchlorid.*

Ba : K^1 . . =	2 : 1	3 : 1	6 : 1	12 : 1	20 : 1	
Gegeben . .	20,50	20,50	20,50	20,50	12,30	mg K^+
Gefunden . .	187,40	187,51	187,48	187,34	112,81	mg $K[B(C_6H_5)_4]$
Entsprechend	20,45	20,46	20,46	20,44	12,31	mg K^+

8. Kalium neben sämtlichen Erdalkalisalzen.

Fällung nach Zugabe von Soda-Lösung usw.

Als Erdalkalisalze wurden die Chloride zugesetzt.

Mg : K^1 . . . . . =	3 : 1	6 : 1	1 : 1	8 : 1	5 : 1	8 : 1	
Ca : K^1 . . . . . =	2 : 1	1 : 1	1,5 : 1	20 : 1	3 : 1	5 : 1	
Sr : K^1 . . . . . =	2 : 1	8 : 1	2 : 1	10 : 1	3 : 1	5 : 1	
Ba : K^1 . . . . . =	4 : 1	1 : 1	16 : 1	10 : 1	7 : 1	10 : 1	
Gegeben	20,50	20,50	20,50	8,20	12,30	8,20	mg K^+
Gefunden	187,38	187,77	187,84	75,00	113,02	75,13	mg $K[B(C_6H_5)_4]$
Entsprechend . . .	20,45	20,49	20,50	8,18	12,33	8,20	mg K^+.

III. Konduktometrische Testbestimmungen.

1. Reine Kalisalzlösungen.

Gegeben	24,60	24,60	24,60	49,19 mg K^+
Äquivalenzpunkt. .	5,98	5,92	5,96	11,95 ml 0,1055 n $Li[B(C_6H_5)_4]$-Lsg.
Gefunden	24,68	24,43	24,60	49,31 mg K^+

2. Kalium neben Natrium[2].

Na : K^1 . . . . . =	4 : 1
Gegeben	24,60 mg K^+
Äquivalenzpunkt. .	5,96 ml 0,1055 n $Li[B(C_6H_5)_4$
Gefunden	24,60 mg K^+.

Feldspat-Analyse.

Einwaage	781,5 mg Feldspat
Gefunden	159,4 mg $K_2SO_4 + Na_2SO_4$
Äquivalenzpunkt. .	8,96 ml 0,1055 n $Li[B(C_6H_5)_4]$-Lsg.
Entsprechend . . .	44,54 mg K_2O oder 5,7% K_2O
(Angegebener Wert	5,7% K_2O)

Hieraus errechneter Gehalt an Na_2O : 33,6 mg = 4,3%
(Angegebener Wert 4,3% Na_2O).

[1] Molverhältnisse.
[2] Siehe Abb. 4.

3. Kalium neben Magnesium.

Mg : K[1] . . . . . =	3 : 1
Gegeben	24,60 mg K^+
Äquivalenzpunkt. .	5,92 ml 0,1055 n $Li[B(C_6H_5)_4]$-Lsg.
Gefunden	24,43 mg K^+.

4. Kalium neben Calcium[2].

Ca : K[1] . . . . . =	2 : 1
Gegeben	24,60 mg K^+
Äquivalenzpunkt. .	5,92 ml 0,1055 n $Li[B(C_6H_5)_4]$-Lsg.
Gefunden	24,43 mg K^+.

5. Kalium neben Strontium.

Sr : K[1] . . . . . =	1,5 : 1
Gegeben	24,60 mg K^+
Äquivalenzpunkt. .	6,15 ml 0,1055 n $Li[B(C_6H_5)_4]$-Lsg.
Gefunden	25,38 mg K^+.

6. Kalium neben Barium[3].

Ba : K[1] . . . . . =	2 : 1
Gegeben	24,60 mg K^+
Äquivalenzpunkt. .	5,78 ml 0,1055 n $Li[B(C_6H_5)_4]$-Lsg.
Gefunden	23,85 mg K^+.

[1] Molverhältnisse.
[2] Siehe Abb. 6.
[3] Siehe Abb. 5.

Abschließend sei Herrn Professor G. Wittig herzlicher Dank gesagt für die freundliche Überlassung der Arbeit, sowie für das ihr stets entgegengebrachte Interesse.

Dipl.-Chem. Paul Raff, Tübingen, Wilhelmstr. 33.

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (S. India).

m-Nitrobenzoesäure als Reagens zur Zirkoniumbestimmung.

Von
M. Venkataramaniah und Bh. S. V. Raghava Rao.

(Eingegangen am 21. April 1951.)

Neish[1] schlug als erster m-Nitrobenzoesäure als Reagens für die Trennung des Thoriums von den seltenen Erden vor. Später verwendete Osborn[2] das Reagens zur Trennung des Zirkoniums von Thorium. Von

der weiteren Beobachtung ausgehend, daß zahlreiche zwei- und dreiwertige Elemente mit m-Nitrobenzoesäure nicht reagieren, empfahl Osborn eine ausgedehnte Anwendung des Stoffes als selektives Reagens für Zirkonium. Wir stellten fest, daß viele dreiwertige Elemente tatsächlich nicht mit m-Nitrobenzoesäure reagieren, daß ihre Anwesenheit aber häufig Störungen der Zirkoniumbestimmung[3] verursacht und nur eine zweite Fällung eine reine Zirkoniumverbindung liefert. Durch die nachstehend beschriebenen Versuche sollten genauere Daten erhalten und die besten Bedingungen für die quantitative Trennung des Zirkoniums von störenden Stoffen festgestellt werden.

Versuche.

Zu den Versuchen diente eine Stammlösung von reinem Zirkonylchlorid in 0,1 n Salzsäure. Ihr Gehalt wurde ermittelt, indem man Anteile von je 10 ml nach den Verfahren mit Mandelsäure[4] und mit m-Nitrobenzoesäure untersuchte. Man fand 0,0468 bzw. 0,0466 g ZrO_2.

Trennung des Zirkons von anderen Elementen: Unsere Arbeitsweise weicht in ein oder zwei Punkten von der Vorschrift von Osborn[2] ab.

Arbeitsvorschrift: Man neutralisiert die zu untersuchende Lösung, welche nicht mehr als 0,1 g ZrO_2 neben anderen Metallen enthalten soll, mit verdünntem Ammoniak gegen Kongorot als Indicator. Dann fügt man 20 ml 2 n Salzsäure (oder 2 n Salpetersäure) und 10 g festes Ammoniumnitrat hinzu und verdünnt auf 100 ml (Ammoniumnitrat veranlaßt die Bildung eines besonders dichten Niederschlages). Nach dem Erhitzen zum Sieden fügt man unter ständigem Rühren 100 ml einer siedend heißen 1%igen Lösung von m-Nitrobenzoesäure zu, erhält noch 5 min im Sieden, läßt auskühlen, filtriert kalt durch ein Whatman-Filter Nr. 42, wäscht 3 mal mit einer heißen 0,1%igen Lösung von m-Nitrobenzoesäure in 0,2 n Salz- oder Salpetersäure und schließlich mit Wasser, verascht feucht, glüht und wägt als ZrO_2.

Zur zweiten Fällung überträgt man Filter und Niederschlag nach kurzem Waschen in den Fällungsbecher und digeriert mit 25 ml 1 : 1 verdünnter Salz- oder Salpetersäure auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung (etwa 20 min). Während der Auflösung zerteilt man das Filter zu einem Brei. Hierauf neutralisiert man gegen Kongorot und wiederholt die Fällung.

Anmerkung: Das Säurevolumen ist für die Fällung aus 0,2 n, 0,25 n oder anderen Konzentrationen passend zu ändern.

Beobachtungen.

1. *Trennung von Thorium:* Osborn[2] trennte 0,128 g ZrO_2 von 0,138 g ThO_2, die in 100 ml 0,20 n Salpetersäure gelöst waren, durch Fällen mit einer Lösung von 0,6 g Reagens in 150 ml Wasser. Die Lösung war nach der Fällung in bezug auf Säure nur 0,08 normal. Unter diesen Bedingungen findet aber nach unseren Versuchen Mitfällung von etwa 50% des ursprünglich vorhandenen Thoriums statt. Wir können also die Befunde von Osborn nicht bestätigen. Thorium wird selbst in 0,20 n Säure mitgefällt, ein reiner Zirkonniederschlag ist nur durch doppelte Fällung zu erhalten.

2. *Trennung von anderen vierwertigen Elementen:* Die Trennung von Hafnium und Germanium konnten aus Mangel an Material nicht untersucht werden. Die kleinen Mengen Hafnium, die in den Zirkonmaterialien meist vorhanden sind, werden offenbar samt dem Zirkonium durch das Reagens gefällt. Nur unter besonders günstigen Bedingungen dürfte eine teilweise Zirkon-Hafniumtrennung möglich sein. Titan wird auch durch doppelte Fällung nicht vollständig entfernt. Vierwertiges Zinn macht Schwierigkeiten, weil seine Salze bei der niedrigen Säurekonzentration, die für die vollständige Fällung des Zirkons gefordert wird, weitgehend hydrolytisch gespalten sind. Vierwertiges Vanadium wird durch doppelte Fällung entfernt.

3. *Trennung von dreiwertigen Elementen:* Aluminium und die seltenen Erden werden durch einfache Fällung vollständig entfernt. Eisen und Chrom erfordern dagegen doppelte Fällung. Der Betrag an fremden

Tabelle 1. *Trennung des Zirkoniums von anderen Elementen.*
Angewandt 0,0467 g Zirkonoxyd.

Nr.	Konzentration an HCl oder HNO_3 in der Endlösung	Zugesetzte Fremdstoffe g	Auswaage g ZrO_2	Abweichung mg
1	0,20 n	—	0,0466	— 0,1
2	0,20 n	—	0,0467	± 0
3	0,25 n	—	0,0464	— 0,3
4	0,08 n	0,0522 g ThO_2	0,0741	+ 27,4
5	0,20 n	0,0522 g „	0,0478	+ 1,1
6	0,20 n	0,0522 g „	0,0465 *	— 0,2
7	0,20 n	0,1044 g „	0,0466 *	— 0,1
8	0,20 n	0,0580 g TiO_2	0,0505	+ 3,8
9	0,20 n	0,0580 g „	0,0480 *	+ 1,3
10	0,20 n	0,2110 g V_2O_4	0,0471 **	+ 0,4
11	0,20 n	0,2110 g „	0,0466 *	— 0,1
12	0,20 n	0,2173 g Cr_2O_3	0,0472 **	+ 0,5
13	0,20 n	0,2173 g „	0,0467 *	± 0
14	0,20 n	0,4322 g Fe_2O_3	0,0473 **	+ 0,6
15	0,20 n	0,4322 g „	0,0465 *	— 0,2
16	0,20 n	0,4330 g Ce_2O_3	a) 0,0466	— 0,1
17	0,20 n	0,1990 g Yt_2O_3	b) 0,0465	— 0,2
18	0,20 n	0,2505 g U_3O_8	0,0465	— 0,2
19	0,20 n	0,2165 g BeO	0,0466	— 0,1
20	0,20 n	0,4210 g Al_2O_3	0,0468	+ 0,1

* doppelte Fällung, ** Rückstand schwach gefärbt.

a) Ceriterden aus Monazit — die genaue Zusammensetzung wurde nicht festgestellt.

b) Yttererden aus Samarskit — die Zusammensetzung wurde ebenfalls nicht bestimmt.

Oxyden, die vom Zirkonniederschlag zurückgehalten werden, ist klein und die Gegenwart der Verunreinigungen in dem ersten Niederschlag verrät sich meist nur durch die Farbe des geglühten Zirkonoxydes.

4. *Trennung von zweiwertigen Elementen:* Blei in salpetersaurer Lösung, Beryllium, Uranyl und die alkalischen Erden verursachen keine Schwierigkeiten. Zweiwertiges Zinn wird durch das Reagens vollständig gefällt und seine Trennung von Zirkon ist deshalb nicht möglich.

Tab. 1 enthält die Versuchsergebnisse.

Literatur.

[1] Neish, A. C.: Chem. News **90**, 196 (1904). — [2] Osborn, G. H.: Analyst **73**, 381 (1948). — [3] Purushottam, A., und Bh. S. V. Raghava Rao: Analyst **75**, 684 (1950). — [4] Kumins, Ch. A.: Analytic. Chemistry **19**, 376 (1947); vgl. diese Z. **131**, 445 (1950).

Dr. Bh. S. V. Raghava Rao, M. Sc. Ph. D.,
Reader in Chemistry, J. V. D. College of Science and Technology,
Andhra University, Waltair (S. India).

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (S India).

Trennung des Thoriums von Uran und Bestimmung des ersten.

Von

Ch. Venkateswarlu, A. Purushottam und Bh. S. V. Raghava Rao.

(Eingegangen am 21. April 1951.)

Für Untersuchungen in diesem Laboratorium benötigten wir ein Verfahren zur Trennung des Thoriums von sehr kleinen Mengen und von großen Überschüssen an Uran. Während die Trennung des Thoriums von verhältnismäßig kleinen Mengen Uran nicht schwer ist, wird das Problem kompliziert, wenn Uran den Hauptbestandteil der Probe bildet. Ryan, Beamish und McDonnell[1] empfehlen die Anwendung von Ferron — einem als eisenspezifisch angesehenen Reagens. Es gelang diesen Verfassern, 10 mg Thorium durch doppelte Fällung mit dem Reagens quantitativ von 100 mg Uran zu trennen. Die zweite Fällung bei dem Verfahren schließt allerdings recht umständliche Operationen ein, z. B. das Verglühen des ersten Niederschlages zum Oxyd und die darauf folgende Auflösung des Oxydes durch wiederholtes Abdampfen mit Salpetersäure und Salzsäure. In einer Mitteilung aus dem hiesigen Laboratorium[2] wurde gezeigt, daß sich m-Nitrobenzoesäure und o-Chlorbenzoesäure als Reagenzien für die Thorium-Urantrennung eignen; durch doppelte Fällung erhält man uranfreies Thorium aus Lösungen, die sechzigmal mehr

Uran als Thorium enthalten. Ein Vorteil der Fällungsreagenzien ist, daß ihre Thoriumsalze in Mineralsäuren leicht löslich sind und aus den sauren Lösungen durch Neutralisieren des Säureüberschusses unmittelbar wieder gefällt werden können. Bei diesen Versuchen kamen jedesmal mindestens 14 mg Thoriumdioxyd zur Bestimmung. Es war aber sehr erwünscht, ein Reagens zu besitzen, mit dem man noch kleinere Thoriummengen in Gegenwart eines vielfachen Überschusses an Uran z. B. in Proben mit Uran als Hauptbestandteil bestimmen könnte. In der vorliegenden Mitteilung soll gezeigt werden, daß Zimtsäure ein hierfür geeignetes Reagens ist. Mit seiner Hilfe kann man einerseits Uran von sehr kleinen Verunreinigungen an Thorium befreien, andererseits aber auch Trennungen vergleichbarer Mengen Thorium und Uran durchführen. Wir haben bereits früher darüber berichtet[3], daß man Zimtsäure mit Erfolg zur Bestimmung des Thoriums und zu seiner Trennung von den seltenen Erden im Monazit verwenden kann.

Versuche.

Die Versuche wurden mit Stammlösungen von Thoriumnitrat und Uranylnitrat durchgeführt. 10 ml der Thoriumnitratlösung gaben bei der Bestimmung mit m-Nitrobenzoesäure 0,0126 g ThO_2, 10 ml der Uranylnitratlösung lieferten 0,6500 g U_3O_8. Die beiden Lösungen wurden in den gewünschten Verhältnissen $ThO_2 : U_3O_8$ gemischt. Zimtsäure B.D.H. für analytische Zwecke wurde durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser noch weiter gereinigt.

Im allgemeinen reagiert Zimtsäure nicht mit Uranylnitrat. Wenn dieses aber in Konzentrationen von 5% und mehr vorhanden ist, entsteht mit Zimtsäure eine leichte Trübung. Versetzt man eine 2,5 g Uranyloxyd entsprechende Menge Uranylnitrat in einem Lösungsvolumen von 38 ml mit 1 g Zimtsäure, so fallen nach 10 min langem Kochen 0,2 g eines Niederschlages aus, der zimtsaures Uranyl zu sein scheint. Wenn die Lösung vor dem Reagenszusatz auf 100 ml verdünnt wurde, entstand nur eine Trübung. Der Niederschlag enthielt nach dem Waschen und Trocknen eine etwa 49,3% U_3O_8 entsprechende Menge Uran; die chemische Zusammensetzung des Niederschlages entspricht also vielleicht der Formel $UO_2(Zimts.)_2 \cdot 3H_2O$. Das wesentliche Ergebnis der vorstehenden Versuche ist, daß selbst unter extremen Bedingungen nur 4% des anwesenden Urans gefällt werden.

Die Fällung von Thorium allein mit Zimtsäure erfordert keine besonderen Maßnahmen. Ist aber Thorium aus uranhaltigen Lösungen abzuscheiden, so hat man die Mitfällung des Urans aus stärker konzentrierten Lösungen zu berücksichtigen. Zur quantitativen Abscheidung des Thoriums ist wegen der Mitfällung um so mehr Zimtsäure notwendig, je mehr Uran zugegen ist. Außerdem steigt die benötigte Reagensmenge mit dem

Gesamtvolumen der zu untersuchenden Lösung. Ein großer Überschuß an Reagens ist aber nicht wünschenswert, weil leicht Krystallisation von Zimtsäure eintritt, die beim folgenden Waschen stört. In der Praxis hat es sich als hinreichend erwiesen, so viel Fällungsreagens zuzufügen, daß ein bleibender flockiger Niederschlag entsteht.

Arbeitsvorschrift: Die etwa 12—15 mg Thoriumdioxyd enthaltende Thorium-Uranlösung wird auf 100 ml verdünnt und auf p_H 2,0—2,4 eingestellt Man erhitzt die Lösung zum Sieden und läßt unter ständigem Rühren eine siedend heiße Lösung von 1% Zimtsäure in 0,01 n Salpetersäure zufließen bis sich ein Niederschlag in deutlichen Flocken abscheidet. Man kocht weitere 2 min, entfernt dann die Flamme, filtriert rasch durch ein Whatman-Filter Nr. 41 und wäscht 2—3 mal mit heißem Wasser. Der Niederschlag wird hierauf mit dem Filter in das Fällungsgefäß zurückgebracht und mit 25 ml 1 : 1 verdünnter Salpetersäure digeriert, wobei man die größeren Filterstücke zu einem Brei zerfasert. Hierauf kühlt man, neutralisiert den Säureüberschuß, verdünnt auf 100 ml, stellt den p_H-Wert auf p_H 2,0—2,4 ein und fällt von Neuem mit etwa 50 ml kochender Reagenslösung. Nach 2 min langer Abstehzeit filtriert man, wäscht vollständig mit heißem Wasser, trocknet teilweise und glüht.

Tab. 1 enthält die Ergebnisse von Trennungen, die mit künstlichen Mischungen von Thorium- und Uranylnitratlösungen durchgeführt wurden.

Tabelle 1. *Trennung des Thoriums von Uran mit Zimtsäure*

Nr.	Angewendet g ThO_2	zugefügt g U_3O_8	ungefähr notwendige Menge Reagens g	Ausgewogen g ThO_2	Abweichungen mg
1	0,0126	0,1300	0,5	0,0124	— 0,2
2	0,0126	0,1300	0,5	0,0125	— 0,1
3	0,0126	0,6500	0,5	0,0127	+ 0,1
4	0,0126	0,6500	0,5	0,0126	± 0
5	0,0126	1,3000	0,7	0,0124	— 0,2
6	0,0126	1,3000	0,7	0,0127	+ 0,1
7	0,0126	2,2750	0,8	0,0125	— 0,1
8	0,0126	2,2750	0,8	0,0126	± 0
9	0,0126	2,6000	0,9	0,0127	+ 0,1
10	0,0126	3,2500	1,5	0,0126	± 0
11	0,0126	3,5750	1,6	0,0127	+ 0,1
12	0,0126	4,2250	1,8	0,0126	± 0

N. B. Die notwendige Menge Fällungsmittel kann roh ermittelt werden, wenn man für je 150 ml Lösung 0,4 g und für je 0,5 g anwesendes U_3O_8 0,1 g rechnet.

Reinigung des Urans von Thorium: 0,8 mg Thoriumdioxyd wurden von wechselnden Mengen U_3O_8 in ungefähr 150 ml Lösung getrennt. Das gesamte Thorium wurde in der ersten Fällung entfernt, beachtliche Mengen Uran fielen aber mit aus. Der Niederschlag wurde daher gelöst und wie beschrieben nochmals gefällt. Bei dieser Behandlung konnte der größte Teil des Urans wieder erhalten werden. Tab. 2 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 2. *Befreiung des Urans von beigemengtem Thorium.*
Angewandt: 0,0008 g ThO_2.

Nr.	Angewandt g U_3O_8	Gewicht d. Thoriumdioxydes nach der ersten Fällung g	Gewicht d. Thoriumdioxydes nach der zweiten Fällung g	Menge U_3O_8, die nicht wieder erhalten wurde mg
1	0,8450	0,0025	0,0009	0,1
2	1,6250	0,0058	0,0010	0,2
3	3,5750	0,0131	0,0012	0,4

Der Uranverlust ist also unbedeutend, denn er betrug nur etwa 0,4 mg, wenn 3,6 g Uranoxyd angewandt wurden.

Zusammenfassung.

Zimtsäure fällt Thorium aus Lösungen von p_H 1,9 und mehr und ermöglicht bei p_H 2,0—2,4 nach doppelter Fällung eine Trennung von dem 350fachen Überschuß an Uran. Wenn der Uranüberschuß größer ist, bleibt eine kleine Menge Uran auch bei der zweiten Fällung in dem Thoriumniederschlag. Das Reagens kann auch angewandt werden, um Uran von Verunreinigungen durch Thorium zu befreien. Selbst die kleine Menge von 0,8 mg ThO_2 läßt sich quantitativ aus einer Lösung von 3,6 g U_3O_8 abscheiden. Der Verlust an Uran durch Mitfällung betrug bei der ersten Fällung 12 mg U_3O_8, bei der zweiten Fällung nur 0,4 mg U_3O_8.

Literatur.

[1] Ryan, D. E., W. J. McDonnell and F. E. Beamish: Analytic. Chemistry **19**, 416 (1947). — [2] Murthy, T. K. S., B. R. Lakshmana Row and Bh. S. V. Raghava Rao: J. Ind. Chem. Soc. **27**, 610 (1950). — [3] Venkateswarlu, Ch., and Bh. S. V. Raghava Rao: J. Ind. Chem. Soc. **27**, 638 (1950).

Dr. Bh. S. V. Raghava Rao, M. Sc. Ph. D.
Reader in Chemistry, Andhra University, J. V. D. College of Science and Technology, Waltair (S. India).

Aus dem Institut für Lebensmittelchemie der Technischen Hochschule und der Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung Karlsruhe.

Beiträge und Ergänzungen zur Phosphorsäurebestimmung nach Embden.

Von

W. Heimann und A. Heimann-Geierhaas*.

(Eingegangen am 24. April 1951.)

Die gravimetrische Methode nach G. Embden[1] zur Bestimmung der Phosphorsäure ist auf Grund des günstigen Verhältnisses von Phosphor zu Niederschlag (Phosphor : Phosphor-Strychnin-Molybdänkomplex = 1 : 89,3) zur Erfassung sehr kleiner Mengen Phosphor bzw. Phosphorsäure (zwischen 0,4—1,7 mg Phosphor) geeignet. Deshalb wird dieses Verfahren vor allem bei biologischem Material[2], in dem es sich meist um die Erfassung geringer Mengen Phosphorverbindungen handelt, angewendet. Es lassen sich dabei sowohl die anorganische Phosphorsäure direkt als auch nach einem nassen Aufschlußverfahren die organischen Phosphorsäureverbindungen bestimmen. Auch zu lebensmittelchemischen Untersuchungen[3] wird die Embden-Methode herangezogen. Da sich die Umrechnungsfaktoren für Phosphor bzw. H_3PO_4 oder P_2O_5 nicht aus stöchiometrisch berechenbaren Verhältnissen, sondern aus empirischen Feststellungen herleiten, sind die von Embden ausgearbeiteten Bedingungen genau einzuhalten. Verschiedene Beobachtungen bei eigenen Untersuchungen im Rahmen von Lecithinarbeiten[4] gaben den Anstoß, dieses Verfahren auf seinen Anwendungsbereich und seine Zuverlässigkeit eingehender zu überprüfen. Es wurden insbesondere Fällungsbedingungen und Niederschlagsbildung unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses der zur Mineralisierung der organischen Substanz verwendeten Reagenzien studiert, wobei die in der Praxis üblichen Arbeitsbedingungen kritisch beleuchtet wurden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen stellen einige wichtige Gesichtspunkte dar, die die ursprüngliche Embden-Arbeit dem Stand der heutigen Analytik entsprechend ergänzen, und deren Berücksichtigung bei der Anwendung dieser Methode unerläßlich ist. Nur bei Einhaltung der aufgezeigten Kautelen werden brauchbare und einwandfreie Ergebnisse erhalten.

Analysenvorschrift.

Reagenzien: 1. 1,5%ige wäßrige Strychninnitratlösung. 2. Molybdän-Salpetersäure. Herstellung: 33,33 g Ammoniummolybdat werden in 100 ml H_2O gelöst.

* Für die Mithilfe im experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit möchten wir an dieser Stelle Frau R. Stehning bestens danken.

Diese Lösung wird unter Umschütteln zu 300 ml einer verdünnten Salpetersäure (2 Teile HNO_3 vom spez. Gew. 1,4 und 1 Teil H_2O) zugegeben.

Molybdän-Salpetersäure ist nur begrenzt haltbar und nur so lange verwendbar, als noch keine Ausscheidung von Molybdänsäure eingetreten ist.

Das eigentliche Fällungsreagens wird kurz vor Gebrauch durch Eingießen von 1 Teil Strychninnitratlösung in 3 Teile Molybdänsalpetersäure hergestellt. (Bei der üblichen Fällung in 60 ml Phosphorsäurelösung werden 20 ml Fällungsreagens verwendet, hergestellt aus 5 ml Strychninnitratlösung und 15 ml Molybdänsalpetersäure.)

Fällung: Die Fällung der Phosphorsäure wird bei neutraler oder schwach saurer Reaktion vorgenommen (in unseren Versuchen wurde stets im Umschlaggebiet von Methylrot [p_H 4,2—6,3] gefällt). Das Volumen der Lösung soll nach Embden etwa 60 ml betragen, wobei die Mindestmenge für Phosphor 0,4 mg, die Höchstmenge 1,7 mg P betragen darf*. Man läßt 20 ml des Fällungsreagenses rasch zufließen. Der Niederschlag bildet sich bei mehrmaligem Umschütteln sehr schnell, nach 20 min kann durch einen Porzellan- oder Glasfiltertiegel (G 3 oder G 4) filtriert werden. Das Überspülen und Auswaschen des Niederschlages erfolgt zunächst mit 25 ml eiskaltem, auf das Fünffache mit Wasser verdünntem Fällungsreagens, hierauf noch so lange mit eiskaltem Wasser, bis das Waschwasser Lackmus nicht mehr rötet. 1—2stündige Trocknung bei 105—110° C. Der gewogene Niederschlag wird zur Errechnung der einzelnen P-Verbindungen durch folgende Faktoren dividiert: Teilungsfaktor für P 89,33; für H_3PO_4 28,24; für P_2O_5 (= ½ P_2O_5) 38,99 (in der Praxis wird der Faktor 39 verwendet).

In zahlreichen Versuchsreihen wurden für diese Methode von uns folgende Fehlergrenzen ermittelt:

Mittlere Abweichung der Einzelmessung:

$$F_E = \pm \frac{\sqrt{(x)^2}}{n-1} = \pm 0{,}0111 \text{ mg}$$

Mittlerer Fehler des Mittelwertes: (= Genauigkeit der Methode)

$$F_M = \pm \frac{F_E}{n} = \pm 0{,}0045 \text{ mg}$$

Mittlere Fehlergrenze:

$$A = 0{,}579 \text{ mg} \pm 0{,}0045 \text{ mg, bzw. } A = 0{,}579 \text{ mg} \pm 0{,}8\%$$

Als „sichere Fehlergrenzen" leiten sich daraus ab:

$$S = A \pm 2\,F_M;\ S = 0{,}579 \text{ mg P} \pm 0{,}0090 \text{ mg};\ S = 0{,}579 \text{ mg P} \pm 1{,}6\%.$$

* Liegen Phosphorsäuremengen *unter* dieser Erfassungsgrenze von 1,26 mg H_3PO_4 (entsprechend 0,4 mg P) vor, so tritt keine Fällung auf. Zur Erfassung solcher geringen Phosphorsäuremengen verweisen wir auf den Abschnitt unserer Untersuchungen über die Bestimmung des Blindwertes und entsprechend kleiner P-Mengen. — Ergibt die Analyse einen Phosphorsäurewert von 5,4 mg H_3PO_4 (entsprechend 1,7 mg P), so liegt die Vermutung nahe, daß Phosphorsäuremengen *über* der Erfassungsgrenze vorliegen. In diesen Fällen muß die Bestimmung mit einer größeren Menge an Fällungsreagens wiederholt werden. Einen Hinweis auf eine ungenügende Menge an Fällungsreagens findet man schon, wenn beim späteren Auswaschen des Niederschlages mit dem verdünnten Fällungsreagens eine erneute Fällung im Filtrat auftritt.

Diese Bestimmungen und Berechnungen zeigen, wie exakt bei Einhaltung der vorgeschriebenen Bedingungen mit der Embden-Methode zu arbeiten ist. Die Abweichungen von etwa $\pm 2\%$ liegen bei den hier verwendeten P-Mengen in der Größenordnung von etwa 10 μg P.

Als Analysensubstanz kamen in unseren Untersuchungen Alkaliphosphatlösungen (KH_2PO_4, p. a. Merck) zur Verwendung. Bei den anfänglichen Testbestimmungen wurde beobachtet, daß der häufig in der Literatur[5, 6] anzutreffende Umrechnungsfaktor 98 unrichtig ist. Wie wir in zahlreichen Vergleichsbestimmungen feststellten, ist der Strychnin-Phosphormolybdat-Niederschlag 89,3mal schwerer als der darin enthaltene Phosphor. Dies stimmt mit den Angaben in der Embdenschen Originalarbeit überein. Es muß sich bei dem Faktor 98 um einen etwa in den Jahren 1926—28 in die Literatur eingeschlichenen Druckfehler handeln, der sich bis heute erhalten hat.

Abhängigkeit der Niederschlagsbildung von der Zeit zwischen Fällung und Filtration.

Obwohl sich der Niederschlag nach einigen Minuten bildet — wobei es nach unseren Erfahrungen für eine einwandfreie Niederschlagsbildung sehr wichtig ist, nach Zugabe des Fällungsreagenses die Lösung mehrmals umzurühren oder umzuschütteln — schlägt Embden in seiner Veröffentlichung vor, nach Zugabe des Fällungsreagenses etwa 30—40 min bis zur Filtration zu warten. In der lebensmittelchemischen Praxis[7] finden sich sogar Vorschriften, bei denen der Niederschlag vor dem Filtrieren über Nacht zu stehen hat. Daraus ergab sich die Notwendigkeit zu überprüfen, wie sich eine längere Wartezeit zwischen beginnender Fällung und Filtration auf den Niederschlag auswirkt.

Tabelle 1. *Einfluß der Zeit zwischen Fällung und Filtration des Phosphor-Strychnin-Molybdän-Komplexes.*

Zeit zwischen Fällung und Filtration	mg P		Abweichung v. theor. Wert in mg P	% Fehler
	gefunden	gegeben		
20 Minuten	0,562	0,564	— 0,002	— 0,35
	0,560	0,564	— 0,004	— 0,71
2 Stunden	0,538	0,535	+ 0,003	+ 0,56
	0,539	0,535	+ 0,004	+ 0,75
3 Stunden	0,567	0,556	+ 0,011	+ 2,0
	0,570	0,556	+ 0,014	+ 2,5
5 Stunden	0,576	0,556	+ 0,020	+ 3,6
	0,575	0,556	+ 0,019	+ 3,4
22 Stunden	0,596	0,564	+ 0,032	+ 5,7
	0,599	0,564	+ 0,035	+ 6,2

Aus der Zusammenstellung geht hervor, daß sich der Niederschlag in den ersten beiden Stunden nicht verändert, so daß man ohne Bedenken zwischen Fällung und Filtration 1—2 Std warten kann. Es ist aber nicht statthaft, den Niederschlag länger als 2 Std stehen zu lassen, vor allem nicht über Nacht, da hierbei zu hohe Ergebnisse (rund 6%) erhalten werden.

Abhängigkeit der Niederschlagsbildung vom p_H-Wert und Ammoniumsulfat.

Nach Embden ist die Fällung bei neutraler oder schwach saurer Reaktion vorzunehmen; die Veraschungsflüssigkeit (meist konzentrierte Schwefelsäure) muß deshalb mit Ammoniak oder NaOH neutralisiert werden (Methylrotumschlag).

Tabelle 2. *Einfluß des p_H-Wertes und der $(NH_4)_2SO_4$-Konzentration der Analysenlösung auf die Bildung des Strychninphosphormolybdat-Niederschlages.*

p_H-Wert bezw. Salzkonzentration in 60 ml Untersuchungslösung	mg P gefunden	mg P theoretisch	Abweichung v. theoret. Wert in mg P	% Fehler
p_H 4,5	0,532	0,535	— 0,003	— 0,56
	0,526	0,535	— 0,009	— 1,68
p_H 1,8	0,532	0,535	— 0,003	— 0,56
	0,532	0,535	— 0,003	— 0,56
p_H 8,9	0,579	0,582	— 0,003	— 0,52
	0,581	0,582	— 0,001	— 0,17
p_H 11,5	1,645	0,582	+ 1,063	+ 1,83
	1,325	0,582	+ 0,743	+ 1,28
+ 2 g $(NH_4)_2SO_4$ . .	1,431	1,415	+ 0,016	+ 1,13
	1,414	1,415	— 0,001	— 0,01
+ 5 g $(NH_4)_2SO_4$ . . .	1,446	1,415	+ 0,031	+ 2,19
	1,436	1,415	+ 0,021	+ 1,49

Wie in Tab. 2 ersichtlich ist, beeinflussen geringe Abweichungen vom Neutralpunkt die Niederschlagsbildung nicht. Auch in schwefelsaurer Lösung bei p_H 1,8 erhielten wir theoretische Werte. Außerordentlich störend aber wirkt alkalisches Milieu ($p_H > 9$), durch das der Niederschlagswert um Potenzen höher liegt, so daß bei der Neutralisation besondere Vorsicht geboten ist. In Tab. 2 sind auch einige Phosphorbestimmungen aufgeführt, die den Einfluß von Ammoniumsulfat, das bei Verwendung unterschiedlicher Mengen von konzentrierter H_2SO_4 nach Neutralisation der Mineralisierungssäure mit Ammoniak in unterschiedlichen Mengen vorliegen kann, erkennen lassen. Die bei Anwendung üblicher Säuremengen (konzentrierte H_2SO_4) sich ergebenden Mengen Ammoniumsulfat beeinflussen die Bildung des Komplexniederschlags nur unwesentlich.

Bestimmung des Blindwertes.

In diesem Zusammenhang müssen wir mit Nachdruck auf unsere Feststellungen hinweisen, daß die geringen Verunreinigungen der verwendeten Reagenzien (konzentrierte H_2SO_4 zum Veraschen, NH_3 zum Neutralisieren) die Phosphorwerte *erheblich* erhöhen. So läßt sich allein bei Verwendung von 15 ml Ammoniaklösung (Merck, p. a. 25%ig, Reinheitsgrad 0,0005% Phosphat) und bei einer zu bestimmenden Phosphormenge von 0,5 mg ein Fehler von rund 5% errechnen, den wir auch experimentell bestätigen konnten. Weiterhin stören andere Verunreinigungen, wie Calcium und Magnesium, wenn sie in Mengen über 0,2% vorliegen, die Embden als störungsfreie Grenzkonzentrationen angegeben hat. *Es ist deshalb stets ein Blindwert der Reagenzien zu bestimmen.* Da diese geringen Beimengungen (PO_4''', $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ u. a.) aber unter der bei der Embden-Bestimmung erfaßbaren Menge von 0,4 mg Phosphor liegen und somit das Löslichkeitsprodukt des Komplexes nicht erreicht wird, muß die Blindprobe stets mit einer Phosphatlösung durchgeführt werden, deren Phosphorgehalt innerhalb der von Embdem bestimmten Erfassungsgrenzen (0,4—1,7 mg P, bzw. 1,2—5,2 mg PO_4''') liegt. Während Tillmans u. Mitarb.[3] in ihren Arbeiten nach der sonst üblichen Art in reinem Perhydrol keine Fällung mit dem Embden-Reagens erhielten und somit keinen Blindwert ermitteln konnten, haben wir nach der hier besprochenen Methode schon bei Verwendung von 15 ml konzentrierter H_2SO_4 und 10 ml Perhydrol (vorgeschrieben sind 15 ml konzentrierte H_2SO_4 und 15—17 ml Perhydrol) einen Blindwert von + 40% P bestimmt. Es ist also stets darauf zu achten, daß der Blindwert in der von uns ermittelten und erprobten Weise bestimmt wird und daß zur Blindprobe alle Lösungen in der Zusammensetzung und Menge, wie sie verwendet werden, herangezogen werden, also auch mit den Mineralisierungskatalysatoren und mit den eventuell notwendigen Reagenzien zu ihrer Entfernung (siehe spätere Versuche mit Hg, Se usw.). Es sei in diesem Zusammenhang noch darauf hingewiesen, daß die Neutralisation der H_2SO_4 mit Ammoniak unter sehr guter Kühlung verlaufen muß, um stets die gleiche Menge an NH_3 zu verbrauchen.

Um Beeinflussungen durch Kieselsäure, die beim Säureaufschluß durch die starke Säure aus Glas freigemacht werden kann, zu vermeiden, wird der Gebrauch von Jenaer Geräteglas 20 empfohlen, das sich auch nach den Erfahrungen von Schramme[8] für einen korrosionslosen Säureaufschluß besonders eignet.

Bestimmung von Phosphormengen zwischen 50 μg und 400 μg.

Den zur Bestimmung des Blindwertes durchgeführten Arbeitsgang mit Vorlage einer bekannten Menge Phosphorsäure haben wir weiterhin zur Bestimmung von kleinen Phosphormengen, die *unter* der nach Embden

angegebenen Mindestgrenze von 0,4 mg (= 400 μg) P liegen, herangezogen. Es gelang uns mit Hilfe dieses Kunstgriffes, P-Mengen bis herab zu 50 μg zu bestimmen, wobei wir lediglich Abweichungen von 1—2 μg erhielten.

Einfluß der Mineralisierungsverfahren auf die Embden-Fällung.

α) Mineralisierung mit konzentrierter Schwefelsäure und Schwermetallkatalysatoren.

Besonders eingehend überprüften wir die Wirkung der bei den verschiedenen nassen Aufschlußverfahren verwendeten Reagenzien, um störende Mineralisierungsmethoden bei der Phosphorbestimmung nach Embden ausschließen zu können. Embden selbst veraschte mit dem Neumannschen Säuregemisch (konzentrierte H_2SO_4 : HNO_3 = 1 : 1) und beseitigte die dabei entstehende Nitrosylschwefelsäure durch mehrmaliges Kochen der nach der Veraschung mit Wasser verdünnten Lösung. Nach Jost[8a] treten aber bei Verwendung dieses Säuregemisches Phosphorsäureverluste ein. Über den Einfluß anderer Veraschungsverfahren und Verbindungen (mit Ausnahme von Calcium und Magnesium) liegen unseres Wissens keine Erfahrungen vor. Es war deshalb wichtig, die Wirkung der Schwermetallkatalysatoren, die bei Mineralisierungen als Oxydationsbeschleuniger dienen, zu untersuchen. In unsere Untersuchungen bezogen wir die gebräuchlichen Hg- und

Tabelle 3. *Einfluß der beim nassen Aufschluß verwendeten Schwermetallkatalysatoren auf die Phosphorsäure-Fällung.*

Katalysator	mg P erhalten	mg P gegeben	gesamte Abweichung in mg P	Blindwert d. H_2SO_4 und NH_3 in mg P	durch Katalysator verursachter Fehler in mg P	in %
0,1 g $CuSO_4$	0,569	0,576	— 0,007	—	— 0,007	— 1,2
	0,576	0,576	± 0,000	—	± 0,000	0
0,55 g $CuSO_4$	0,619	0,611	+ 0,008	—	+ 0,008	+ 1,3
	0,617	0,611	+ 0,006	—	+ 0,006	+ 1,0
0,2 g CuO	0,587	0,546	+ 0,041	+ 0,040	+ 0,001	+ 0,2
	0,575	0,546	+ 0,029	+ 0,040	— 0,011	— 2,0
0,55 g $HgSO_4$	0,604	0,546	+ 0,058	+ 0,040	+ 0,018	+ 3,3
	0,600	0,546	+ 0,054	+ 0,040	+ 0,014	+ 2,6
0,55 g Hg_2SO_4	0,683	0,546	+ 0,137	+ 0,127	+ 0,010	+ 1,8
	0,683	0,546	+ 0,137	+ 0,127	+ 0,010	+ 1,8
1 g Hg	0,712	0,546	+ 0,166	+ 0,127	+ 0,039	+ 7,1
	0,707	0,546	+ 0,161	+ 0,127	+ 0,034	+ 6,2
1 g Hg mit H_2S gefällt*	0,745	0,611	+ 0,134	+ 0,127	+ 0,007	+ 1,1
	0,749	0,611	+ 0,138	+ 0,127	+ 0,011	+ 1,8

* Das in der konz. H_2SO_4 gelöste Hg nach Verdünnung mit H_2S gefällt, filtriert; H_2S-Überschuß in saurer Lösung mit CO_2 verdrängt.

Cu-Verbindungen ein. Bei den Hg-Versuchen wurde in einigen Ansätzen entsprechend den analytischen Verfahren Hg als HgS entfernt.

Die in Tab. 3 enthaltenen Phosphorwerte stellen die gesamten Abweichungen, d. h. die sowohl durch die Schwermetallzusätze und ihre Fällungsmittel als auch durch die Verunreinigungen der Schwefelsäure und des Ammoniaks zusammen verursachten Blindwerte dar, die, wie oben erwähnt, bei den normalen Phosphorbestimmungen festgestellt und in Abzug gebracht werden müssen. Wie diese Ergebnisse mit Abweichungen von teilweise 20—25% anzeigen, ist die von uns vorgeschlagene Blindwertbestimmung unumgänglich. In der letzten senkrechten Rubrik sind diejenigen Fehler angegeben, die nach Abzug der Reagenzienblindwerte den Schwermetallen allein zukommen. Sie liegen mit Ausnahme der Versuche mit $HgSO_4$ und Hg innerhalb der Fehlergrenze der Methode und lassen somit die Unbedenklichkeit der hier verwendeten Mengen an Cu- und Hg-Salzen bei der Embden-Methode erkennen. Nur bei der üblichen Verwendung von 1 g Hg ist eine bedeutende Erhöhung des Phosphorwertes vorhanden; wird das Hg jedoch nach dem erprobten Fällungsverfahren als HgS entfernt, so ist diese Störung ausgeschaltet. Somit kann die Embden-Methode ohne Beeinträchtigung im Anschluß an solche Mineralisierungsverfahren angewandt werden, bei denen Cu- oder Hg-Salze in den üblichen, hier untersuchten Konzentrationen als Oxydationsbeschleuniger vorliegen.

β) Mineralisierung mit konzentrierter Schwefelsäure und Selen.

Im allgemeinen ist man heute in der analytischen Praxis mehr und mehr von der Veraschung mit den Schwermetallkatalysatoren Cu und Hg abgekommen und verwendet erfolgreich Selen bzw. Se-Verbindungen, die eine besonders schnelle Mineralisierung herbeiführen[9]. Bei der gewöhnlichen Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl stört Selen als Veraschungskatalysator nicht[10, 11], so daß diese Methode eine wesentliche Vereinfachung gegenüber der Hg-Veraschung bedeutet, bei der bekanntlich vor der eigentlichen Stickstoffbestimmung die Ausfällung des Quecksilbers wegen Bildung schwer zerstörbarer Quecksilber-Aminoverbindungen[12] notwendig ist. Täufel u. Mitarb.[10] haben weiterhin festgestellt, daß Selen bei der Phosphorbestimmung nach Lorenz[13] nicht stört.

Dagegen wird nach unseren Versuchen die Embden-Methode, wie aus Tab. 4 hervorgeht, durch Selen *außerordentlich* störend beeinflußt. Schon bei Anwendung von 50 mg Selen erhielten wir Fehler von 50%. Dabei geht, wie aus unseren orientierenden Versuchen hervorgeht, Selen selbst eine schwerlösliche Komplexverbindung mit dem Strychninmolybdat ein, wodurch diese hohen Abweichungen zustande kommen. In den gleichen Größenordnungen liegen die Fehler bei Verwendung des Selen-

reaktionsgemisches nach Wieninger* (siehe ebenfalls Tab. 4). Versuchsreihen mit Selen bei Veraschung mit 1 g Traubenzucker als Modellsubstanz (P-frei!) ergaben im allgemeinen noch höhere Abweichungen als mit Selen allein.

Tabelle 4. *Einfluß von Selen auf die Phosphorsäure-Fällung nach* Embden.

Selen	% Fehler ohne Traubenzucker	% Fehler mit Traubenzucker	Wieninger-Gemisch (in 1 g W.-G. = 15,6 mg Selen)	% Fehler ohne Traubenzucker	% Fehler mit Traubenzucker
0,2 g	+ 133	+ 463	5 g	+ 44	+ 73,2
	+ 111	+ 200		+ 40	+ 73,5
	+ 458				
	+ 305				
			2 g	+ 9,3	+ 21,2
0,1 g	+ 120	+ 235		+ 16,8	+ 16,7
	+ 103	+ 248			
0,05 g	+ 32	+ 119			
	+ 49	+ 93	1 g	+ 11,1	+ 3,1
				+ 13,5	+ 4,1
0,01 g	+ 5,4	+ 3,8			
	+ 5,6	+ 3,4			
0,005 g	— 0,7	+ 1,2	0,5 g	+ 1,2	+ 1,7
	+ 0,2	+ 2,4		+ 0,6	+ 1,1

Auf Grund dieser Ergebnisse, *dürfen in der nach* Embden *zu fällenden Lösung nicht mehr als 5 mg Selen oder 0,5 g* Wieninger*-Gemisch vorliegen. Wenn größere Selenmengen verwendet werden, müssen diese vor der* Embden*-Bestimmung aus der Lösung entfernt werden.* Allerdings läßt sich Selen quantitativ schwierig abtrennen[14], es sind deshalb bestimmte Maßnahmen zu beachten. Nach den von uns in umfangreichen Versuchen gesammelten Erfahrungen bewährt sich zur Ausfällung dieser Selenmengen folgendes Verfahren:

Die selenhaltige schwefelsaure Aufschlußlösung wird nach Verdünnen mit H_2O und nachfolgendem Neutralisieren mit NH_3-Lösung mit 5 ml 10%iger Salzsäure und 15 ml 6%iger SO_2-Lösung erwärmt und nach kurzem Stehen aufgekocht. Da Selen bei dieser ersten Behandlung nicht vollkommen ausfällt, ist die Zugabe von Salzsäure und SO_2-Lösung unter Aufkochen 3mal zu wiederholen. Man läßt dann am besten über Nacht stehen, bevor man das ausgeschiedene Selen abfiltriert und das Filtrat nach Embden weiter behandelt. Ein Überschuß an SO_2 stört die Embden-Fällung nicht, wie wir in Versuchen mit Sulfiten feststellten.

Folgende Ergebnisse zeigen, daß es durch dieses Selen-Ausfällungsverfahren möglich ist, bei Verwendung von mehr als 5—8 mg Selen, bzw. mehr als 0,5 g Wieninger Selen-Reaktionsgemisch die Methode nach Embden zur Bestimmung des organischen Phosphors zu verwenden:

* Zusammensetzung des Merckschen Reaktionsgemisches nach Wieninger: Selen, schwarz, pulv. 1,6 Gew.-Teile; Kupfersulfat, wasserfrei 1,0 Gew.-Teile; Natriumsulfat, wasserfrei 100,0 Gew.-Teile.

	% Fehler
Veraschung mit 0,2 g Selen	+ 458
	+ 305
Nach Ausfällung der 0,2 g Selen I. . . .	+ 5,2
entsprechend obiger Angabe	+ 5,4
II. . . .	+ 3,6
	+ 2,9

(Diese geringen Abweichungen sind entsprechend den oben angeführten Erläuterungen über die Blindwertbestimmung als Blindwerte beim Hauptversuch in Abzug zu bringen.)

γ) Mineralisierung mit konzentrierter Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Wirkung von Wasserstoffperoxyd auf die Strychnin-Phosphor-Molybdatfällung überprüft. H_2O_2 findet in der analytischen Praxis in Verbindung mit konzentrierter Schwefelsäure zur Mineralisierung der organischen Substanz weitgehende Anwendung und wird dabei meist in 30%iger Lösung (Perhydrol), oftmals in größeren Mengen (bis 18 ml)[3] zugegeben.

Die in Tab. 5 angeführten Ergebnisse unserer Untersuchungen zeigen, daß H_2O_2 die Fällung nach EMBDEN stört.

Tabelle 5. *Einfluß von H_2O_2 auf die* EMBDEN*-Fällung.*

H_2O_2-Zusatz	gegeben 0,556 mg P / gefunden mg P	Abweichung vom theor. Wert in mg P	Abweichung vom theor. Wert in %
1 Tropfen Perhydrol (Filtration n. 20 Min.)	0,561 / 0,562	+ 0,005 / + 0,006	+ 0,9 / + 1,3
1 Tropfen Perhydrol (Filtration n. 20 Std.)	0,583 / 0,587	+ 0,027 / + 0,031	+ 4,9 / + 5,6
3 Tropfen Perhydrol (Filtration n. 20 Min.)	0,582 / 0,585	+ 0,026 / + 0,029	+ 4,7 / + 5,2
3 Tropfen Perhydrol (Filtration n. 20 Std.)	0,597 / 0,600	+ 0,041 / + 0,044	+ 7,4 / + 7,8
10 Tropfen Perhydrol (Filtration n. 20 Std.)	2,689	+ 2,133	+ 383!

Schon bei Zusatz von wenigen Tropfen Perhydrol werden Erhöhungen gefunden, die infolge der geringen Mengen nicht auf Verunreinigungen des zugesetzten H_2O_2 sondern auf chemische Veränderungen im Phosphorkomplex zurückzuführen sind. Schon äußerlich unterscheidet sich der Niederschlag bei Anwesenheit von H_2O_2 durch seine feinkörnige gelbe Beschaffenheit von der normalen elfenbeinfarbenen, flockigen Fällung. Der Fehler vergrößert sich auch hier, wenn zwischen Fällung und Filtration mehrere Stunden gewartet wird. *Es ist deshalb bei Mineralisierungen mit H_2O_2 darauf zu achten, daß letzteres vor der Phosphorsäure-Fällung vollständig entfernt ist.*

In den meisten Fällen wird H_2O_2 im Laufe des Mineralisierungsvorganges durch Reduktion zu H_2O zerstört. Eine größere Beständigkeit aber haben die Peroxyschwefelsäuren, die durch Einwirkung des Wasserstoffperoxydes auf die konzentrierte Schwefelsäure in geringen Mengen entstehen. Nach Friedrich[15] sind diese Peroxysäuren durch ihre beim Verdünnen und Alkalisieren erfolgende Hydrolyse zu H_2O_2 die Ursache für das Fehlschlagen der jodometrischen Methode zur Bestimmung von Ammoniak in Kjeldahl-Aufschlüssen mit konzentrierter H_2SO_4 und H_2O_2. Bei der Phosphorsäure-Bestimmung nach Embden ergaben in unseren Versuchen Zusätze von Persulfaten — 0,1 und 0,5 g $K_2S_2O_8$ — keine Störungen. Trotzdem ist es wegen der Hydrolyse der Peroxyschwefelsäure wichtig, daß sie vor der Embden-Bestimmung entfernt werden. Zur Zerstörung der Peroxyschwefelsäuren (mit Titansulfat nicht nachzuweisen!) muß deshalb die konzentrierte schwefelsaure Mineralisierungslösung genügend lange gekocht werden. Weiterhin ist es nach unseren Erfahrungen ratsam, nach dem Verdünnen der konzentrierten H_2SO_4 nochmals mit einem Zusatz von SO_2-Lösung (etwa 1—2 ml einer 6%igen Lösung) aufzukochen. Durch diese Reduktion mit SO_2 konnten wir die letzten Reste von Peroxyschwefelsäuren, die beim Kochen der konzentrierten H_2SO_4 nicht zerstört wurden, glatt entfernen. Auf diese Weise sind Störungen durch H_2O_2 sicher auszuschließen und einwandfreie Ergebnisse zu erhalten.

Zusammenfassung.

Die Bedingungen und die Anwendungsmöglichkeit der von Embden entwickelten gravimetrischen Methode zur Bestimmung geringer Mengen an Phosphorsäure wurden untersucht und in einigen wichtigen Punkten, vor allem im Hinblick auf die heute gebräuchlichen Mineralisierungsverfahren, ergänzt und richtiggestellt:

1. In bezug auf die Anwendbarkeit der Methode wurde festgestellt, daß man das Verfahren zur Bestimmung von Phosphormengen bis zu 50 μg P herab verwenden kann, wenn man in neutraler oder saurer Lösung fällt, zwischen Fällung und Filtration nicht länger als 2 Std wartet und unter genau einzuhaltenden Bedingungen eine Blindwertbestimmung der verwendeten Reagenzien durchführt. Der Umrechnungsfaktor für Phosphor beträgt 89,3 und nicht 98, wie in der Literatur häufig angegeben ist.

2. Die von uns untersuchten Schwermetallkatalysatoren, die vielfach bei nassen Aufschlußverfahren verwendet werden — $CuSO_4$, CuO, $HgSO_4$, Hg_2SO_4, Hg —, beeinflussen mit Ausnahme von Hg, das normalerweise in verhältnismäßig hoher Konzentration (1 g und mehr) zur Anwendung kommt, die Embden-Bestimmung nicht. Durch die übliche Ausfällung des Quecksilbers mit H_2S kann diese Störung ausgeschaltet werden.

3. Sowohl Selen als auch das Selen enthaltende Wieninger-Reaktionsgemisch können erhebliche Fehler verursachen. Für einwandfreie P-Bestimmungen dürfen in der Fällungslösung höchstens 5 mg Selen oder 500 mg Wieninger-Reaktionsgemisch vorliegen. Bei höheren Selenmengen müssen diese vor der Phosphorbestimmung nach einem besonderen Fällungsverfahren mit SO_2 entfernt werden.

4. Auch Wasserstoffperoxyd stört schon in geringen Mengen die Embden-Methode. Zur Zerstörung von H_2O_2 und eventuell vorliegender Peroxyschwefelsäuren muß deshalb bei Aufschlüssen mit H_2O_2 vor der P-Fällung genügend lange gekocht werden. Zur restlosen Entfernung der Peroxyschwefelsäuren, die hydrolytisch H_2O_2 abspalten, empfiehlt sich eine kurze SO_2-Behandlung der verdünnten schwefelsauren Lösung vor der eigentlichen Phosphorsäure-Fällung.

Literatur.

[1] Embden, G.: Z. physiol. Chem. **113**, 138 (1921). — [2] Embden, G.: Handb. biol. Arbeitsmeth. Abt. I: Teil 3, S. 913. — [3] Tillmans, J., H. Riffart u. A. Kühn: Z. Unters. Lebensmitt. **60**, 374 (1930).— [4] Geierhaas, A.: Beiträge zur Chemie und Analytik des Lecithins. Dissertation. Tübingen 1945. — [5] Friedrich, A.: Die Praxis der quant. organ. Mikroanalyse (1933), S. 120. — [6] Gorbach, G.: Fette u. Seifen **51**, 53 (1944). — [7] Verfahren von Untersuchungsämtern. — [8] Schramme, A.: Fette u. Seifen **46**, 635 (1939). — [8a] Jost, H.: Z. physiol. Chem. **165**, 177 (1927); vgl. diese Z. **78**, 94 (1929). — [9] Rauen, H. M., u. M. Buchka: Angew. Chem. A, **60**, 209 (1948). — [10] Täufel, K., H. Thaler u. K. Starke: Angew. Chem. **48**, 191 (1935). — [11] Täufel, K., H. Thaler u. K. Starke: Angew. Chem. **49**, 265 (1936). — [12] Mitteilungsblatt der G. D. Ch. Fachgruppe Lebensmittelchemie 1949, S. 47. — [13] Bäurle, A., W. Riedel u. K. Täufel: Z. Unters. Lebensmitt. **67**, 274 (1934); vgl. diese Z. **100**, 225 (1925). — [14] Treadwell, F. P., u. W. D. Treadwell: Kurzes Lehrbuch der analyt. Chem. II. Bd., S. 235 (1943). — [15] Friedrich, A.: Die Praxis der quant. organ. Mikroanalyse (1933), S. 84.

Dozent Dr.-Ing. habil. W. Heimann, Karlsruhe, Kaiserstr. 2.

Aus dem Institut für allgemeine Chemie der Technischen Universität in Budapest.

Ascorbinometrische Chloratbestimmung.

Von

Ladislaus Erdey und Andreas Bodor.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 12. April 1951.)

Die verhältnismäßig große reduzierende Wirkung der Ascorbinsäure gab uns den Gedanken, aus ihr eine reduktometrische Maßlösung herzustellen. Wir fanden, daß deren Wirkungskraft auch bei 12stündigem

Stehen sich nicht wesentlich ändert, falls man 2 mal destilliertes, von Metallspuren vollständig freies Wasser zur Lösung benützt hat. Der Wirkungswert einer aus analysenreiner, synthetisch erzeugter Ascorbinsäure hergestellten Maßlösung nimmt täglich um 0,3% ab. Wird die Lösung in einer Kohlensäure-Atmosphäre aufbewahrt, dann ist die Abnahme noch geringer. In diesem Falle nimmt der Faktor die ersten 3 Tage hindurch täglich um etwa 0,3% ab, die folgenden 10 Tage hindurch ändert er sich so wenig, daß man es vernachlässigen kann. Nach 2 Wochen geht die Verringerung des Faktors weiter, aber selbst im Laufe von 2 Monaten beträgt die Abnahme des Titers nicht mehr als 5,6%.

Tabelle 1.

Tag	Faktor	Abnahme des Wirkungswertes
1	0,999	
2	0,996	— 0,3
3	0,993	— 0,6
4	0,990	— 0,9
5	0,990	— 0,9
6	0,989	— 1,0
7	0,989	— 1,0
10	0,989	— 1,0
23	0,976	— 2,3
60	0,943	— 5,6

Wir prüften die Anwendbarkeit der Ascorbinsäuremaßlösung bei potentiometrischen Titrationen und bei Titrationen mit chemischen Indicatoren. Bisher wurde die Bestimmung folgender Stoffe untersucht: Jod, Jodat, Bromat, Chlorat, Vanadat, Chromat, Nitrat, Permanganat, Arsenat, Hypochlorit, Chloramin, Kupfer(II), Eisen(III), Cer(IV), Silber, Zinn(IV), Eisen(III)-cyanid, Quecksilber, Wasserstoffperoxyd, Peroxysulfat, Bleioxyde, Manganoxyde und organische Azo-, Nitroso- und Nitroverbindungen[1]. Wir bemühen uns auch, die Anwendbarkeit der Ascorbinsäure bei potentiometrischen, polarometrischen (amperometrischen) Arbeitsmethoden festzustellen. Dieses neue reduktometrische Verfahren nennen wir „Ascorbinometrie". Wir benützten die Ascorbinsäure auch als Reduktionsmittel bei Phosphat-, Arsenat-, Silicat- und Germanatbestimmungen in Form von Molybdänblau oder Wolframblau.

Unsere ausführlichen Untersuchungen über die Bestimmung des Eisen(III)-ions mit Kaliumthiocyanat als Indicator[2] bewiesen, daß die unter geeigneten Versuchsbedingungen erfolgte ascorbinometrische Reduktion des Ferri-Ions den bisherigen besten Verfahren gleichwertig ist. Der Vorteil der neuen Methode besteht darin, daß sich die Bestimmung auch in Anwesenheit von Nitraten und Phosphaten sehr gut,

in Anwesenheit von Fluoriden mit einem vernachlässigbaren Fehler ausführen läßt. Neuerdings fanden wir, daß der Endpunkt auch mit Salicyl- und Sulfosalicylsäure wahrzunehmen ist.

Zur direkten Eisenbestimmung benützten zuerst Pitsyn und Kozlov[3] Ascorbinsäure. Sie verwendeten sie aber nicht als Maßlösung. Nach Erscheinen unseres zitierten Artikels erschien von H. Flaschka und N. Zavagyl[4] eine Arbeit, in welcher zur Bestimmung des Eisens neben Aluminium mit Kaliumthiocyanat haltbar gemachte Ascorbinsäurelösung empfohlen wird.

Bei der Ausarbeitung ascorbinometrischer Bestimmungsmethoden untersuchten wir zuerst die Möglichkeit der Bestimmung von Chloraten und Jodaten. Wir suchten diese Ionen mit direkter reduktometrischen Titration ohne Verwendung der teuren Jodide zu bestimmen. Dieses Ziel erreichten wir mit Hilfe gewisser Katalysatoren bzw. komplexbildender Verbindungen. Wir berichten im Folgenden zunächst über die Bestimmung von Chlorat.

Die Reaktion zwischen Ascorbinsäure und Chlorat.

Das Redoxnormalpotential Ascorbinsäure-Dehydroascorbinsäure beträgt — wie wir schon in unserer früheren[2] Arbeit mitteilten — bei p_H 7 ungefähr + 0,19 Volt. Das Redoxnormalpotential Chlorat-Chlorid liegt in saurer Lösung bei + 1,45 Volt[8]. Energetisch ist es also möglich Chlorationen mit Ascorbinsäure zu reduzieren.

$$3\,C_6H_8O_6 \rightleftharpoons 3\,C_6H_6O_6 + 6\,H^+ + 6e \quad \ldots\ldots E = \text{etwa} + 0{,}19\ \text{Volt}$$
$$ClO_3^- + 6\,H^+ + 6e \rightleftharpoons Cl^- + 3\,H_2O \quad \ldots\ldots E_1 = + 1{,}45\ \text{Volt}$$
$$\text{I.}\quad ClO_3^- + 3\,C_6H_8O_6 \rightleftharpoons Cl^- + 3\,C_6H_6O_6 + 3\,H_2O$$

Die Chloratreduktion könnte aber theoretisch außer zu Chlor-Ion auch zu Chlor, unterchloriger oder chloriger Säure erfolgen:

$$\text{II.}\quad ClO_3^- + 6\,H^+ + 5e \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}\,Cl_2 + 3\,H_2O \quad \ldots\ldots E_2 = + 1{,}47\ \text{Volt}$$
$$\text{III.}\quad ClO_3^- + 5\,H^+ + 4e \rightleftharpoons HClO + 2\,H_2O \quad \ldots\ldots E_3 = + 1{,}41\ \text{Volt}$$
$$\text{IV.}\quad ClO_3^- + 3\,H + 2e \rightleftharpoons HClO_2 + H_2O \quad \ldots\ldots E_4 = + 1{,}23\ \text{Volt}$$

Unterchlorige und chlorige Säure sind in saurer Lösung unbeständig und zerfallen sehr rasch unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und Chlorsäure. Eine Störung der Chloratbestimmung durch die Reaktionen III und IV ist also nicht zu befürchten. Reaktion II könnte stören, doch beobachteten wir in mittelstark saurer Lösung niemals das Auftreten von Chlor (und auch nicht das Auftreten des ebenfalls möglichen Chlordioxyds). Ascorbinsäure scheint also Chlorat unter den Versuchsbedingungen ohne Bildung beständiger Zwischenstufen direkt zu Chlor-Ion zu reduzieren.

Die Katalysatoren der Chloratreduktion.

Die Geschwindigkeit der Chlorat-Ascorbinsäurereaktion ist sehr gering. Wir suchten deshalb geeignete Katalysatoren, um die direkte Bestimmung durchführen zu können.

Es sind verschiedene Katalysatoren bekannt, welche Chloratreduktionen beschleunigen. Eisen(II)-Ionen erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Chlorat und Kaliumjodid[5]. Das ist der Grund warum sich eine titrierte Eisen(II)-Lösung so gut zur Chloratbestimmung eignet. Die Reaktion verläuft aber nur dann vollständig, wenn die Maßlösung im Überschusse zugefügt wird, wodurch die Bestimmung wesentlich auf die Titration der Ferrosalze zurückgeführt ist. Molybdate katalysieren die Chloratreduktion mit Titan(III)-Salzen[6]. Zur Beschleunigung der Reaktion zwischen Oxalsäure und Chlorsäure benutzt man Mangan(II)-Salze[7]. Osmiumtetroxyd dient als Katalysator der Reduktion mit Arsentrioxyd[8].

Bei der Reduktion mit Ascorbinsäure gab keiner der genannten Katalysatoren befriedigende Ergebnisse. Bei ausgedehnten Untersuchungen fanden wir schließlich in der selenigen Säure den geeignetsten Katalysator zur Beschleunigung der Reaktion. An der Katalyse nimmt das System selenige Säure-Selen folgenden Anteil:

$$ClO_3^- + 6\,H^+ + 6e \rightleftharpoons Cl^- + 3\,H_2O \qquad E = +\,1{,}45\ \text{Volt}$$
$$H_2SeO_3 + 4\,H^+ + 4e \rightleftharpoons Se + 3\,H_2O \qquad E = +\,0{,}65\ \text{Volt}$$
$$3\,C_6H_8O_6 \rightleftharpoons 3\,C_6H_6O_6 + 6\,H^+ + 6e \qquad E = \text{cca} +\,0{,}19\ \text{Volt}$$

Da das Redoxnormalpotential des Katalysatorsystems sich zwischen den Redoxnormalpotentialen des reduzierenden und zu reduzierenden Systems befindet, ist zu erwarten, daß bis zur Beendigung der Reduktion die Anwesenheit der selenigen Säure keinen Überverbrauch an Ascorbinsäure verursacht.

Durch die folgenden Versuche suchten wir festzustellen, ob Chlorat vollständig zu Chlorid reduziert wird. Wir bereiteten aus reinstem, bei 140° C getrockneten Kaliumchlorat eine 0,1 n Lösung. Davon reduzierten wir 50 ml in Anwesenheit von 2 ml molarer Lösung von seleniger Säure mit 25 ml 0,1 n Ascorbinsäurelösung bei verschiedenen Säurekonzentrationen und Temperaturen. Das Endvolumen betrug bei allen Bestimmungen 200 ml. Die Menge der entstandenen Chlorid-Ionen bestimmten wir nach Volhard durch Zugabe einer bekannten Menge 0,1 n Silbernitratlösung, deren Überschuß wir in Gegenwart von Ferriammoniumsulfat mit 0,1 n Ammoniumthiocyanatlösung zurücktitrierten. Bei vollständiger Reduktion des Chlorat-Ions durch Ascorbinsäure müssen 25/6 = 4,17 ml 0,1 n Silbernitratlösung zur Bindung der Chlorid-Ionen verbraucht werden. Tabelle 2 enthält die Ergebnisse dieser Untersuchungen. In der Tabelle sind die aus dem Silbernitratverbrauch berechneten reduzierten Kaliumchloratmengen angegeben.

Tabelle 2.

Säurekonzentration	Zeitdauer der Reaktion	20° C		40° C		60° C		80° C		100° C	
		reduzierte ml 0,1 n $KClO_3$-Lösung	Abweichung %	reduzierte ml 0,1 n $KClO_3$-Lösung	Abweichung %	reduzierte ml 0,1 n $KClO_3$-Lösung	Abweichung %	reduzierte ml 0,1 n $KClO_3$-Lösung	Abweichung %	reduzierte ml 0,1 n $KClO_3$-Lösung	Abweichung %
1 n H_2SO_4	Sogleich	8,58	— 65,68	11,76	— 52,96	19,14	— 23,44	24,56	— 1,76	24,78	— 0,88
	Nach 5 min. . .	20,46	— 18,16	23,46	— 6,16	24,12	— 3,52	24,78	— 0,88	30,84	+ 23,36
	„ 10 „ . . .	23,58	— 9,68	24,00	— 4,00	24,56	— 1,76	25,68	+ 2,72	35,34	+ 41,36
	„ 15 „ titriert	24,12	— 3,52	24,36	— 2,56	24,78	— 0,88	26,36	+ 5,44	38,10	+ 52,40
2 n H_2SO_4	Sogleich	7,26	— 70,96	12,54	— 49,84	22,08	— 11,68	24,90	— 0,40	25,44	+ 1,76
	Nach 5 min. . .	21,12	— 15,28	24,00	— 4,00	24,24	— 3,04	25,56	+ 2,24	30,00	+ 20,00
	„ 10 „ . . .	23,88	— 4,48	24,12	— 3,52	24,72	— 1,12	27,48	+ 9,92	36,24	+ 44,96
	„ 15 „ titriert	24,24	— 3,02	24,36	— 2,56	24,72	— 1,12	28,58	+ 14,72	40,08	+ 60,32
3 n H_2SO_4	Sogleich	9,24	— 63,04	13,20	— 47,20	24,78	— 0,88	25,32	+ 1,28	26,22	+ 4,88
	Nach 5 min. . .	23,88	— 4,48	24,12	— 3,52	24,90	— 0,40	25,86	+ 3,44	33,36	+ 33,44
	„ 10 „ . . .	24,24	— 3,04	24,36	— 2,56	25,02	— 0,08	25,98	+ 3,92	38,22	+ 52,88
	„ 15 „ titriert	24,36	— 2,56	24,54	— 1,84	25,20	+ 0,80	35,82	+ 43,28	42,36	+ 69,44
4 n H_2SO_4	Sogleich	13,44	— 46,24	14,16	— 41,36	**24,78**	**— 0,88**	25,86	+ 3,44	26,64	+ 6,56
	Nach 5 min. . .	24,24	— 3,04	24,36	— 2,56	**24,90**	**— 0,40**	25,86	+ 3,44	35,04	+ 40,16
	„ 10 „ . . .	24,60	— 1,60	24,54	— 1,84	**25,02**	**+ 0,08**	26,88	+ 7,52	40,74	+ 62,96
	„ 15 „ titriert	24,72	— 1,12	24,78	— 0,88	**25,02**	**+ 0,08**	31,14	+ 24,56	43,50	+ 74,0

Man erkennt, daß die besten Resultate bei 60° C in 4 n schwefelsaurer Lösung erhalten wurden. Diese Bestimmungen weichen von den theoretischen Werten um höchstens ± 0,9% ab. Bedenkt man, daß im Ganzen nur etwa 4 ml Silbernitratlösung verbraucht wurden, so fällt die Abweichung von 0,9% schon in den Tropfenfehler (0,03 ml).

Es ist also möglich, Chlorat bei 60° C, in 4 n Schwefelsäure, in Gegenwart von seleniger Säure als Katalysator mit Ascorbinsäure schnell zu Chlorid zu reduzieren. Bei niedrigerer Temperatur läuft die Reaktion

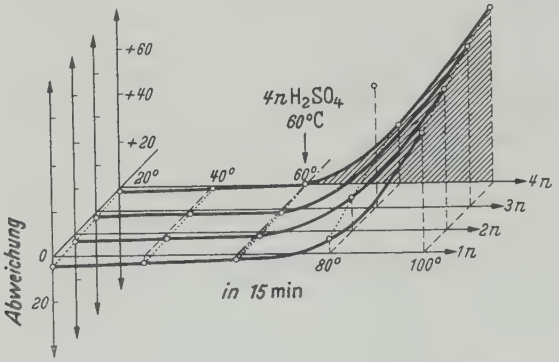


Abb. 1. Reduktion von Chlorat durch Ascorbinsäure.

langsamer ab; bei höherer wird mehr als die theoretische Menge Chlorat reduziert. Wir erklären dies dadurch, daß unter diesen Umständen auch die Dehydroascorbinsäure reduzierend wirkt.

Trägt man die Versuchsergebnisse aus Tabelle 2 in ein Dreiecks-Koordinatensystem ein, so können die Verhältnisse bei der Chloratreduktion besser überblickt werden (Abb. 1). Man sieht, daß die Reaktion am schnellsten in 4 n schwefelsaurer Lösung abläuft und daß bei 60° C die entstandene Dehydroascorbinsäure noch keine bedeutende Mengen Chlorat zu Chlorid reduziert.

Indicatorenfrage.

Wir stellten fest, daß die als Katalysator dienende selenige Säure unter geeigneten Bedingungen auch das Ende der Chloratreduktion durch Bildung von kolloidem Selen anzeigt.

In der Literatur findet man wenig Angaben über die Verwendung der selenigen Säure als Indicator. Szebellédy[9] benutzte sie zum Kennzeichnen des Endpunktes bei bromatometrischen Titrationen, er arbeitete aber unter völlig anderen Umständen als wir. Brintzinger[10] gibt an, daß Ascorbinsäure aus seleniger Säurelösung kolloidales Selen ausscheidet.

Bei unseren Versuchen versetzten wir 20 ml 0,1 n $KClO_3$-Lösung mit nahezu der äquivalenten Menge 0,1 n Ascorbinsäure-Lösung und 1 ml molarer Lösung von seleniger Säure. Das Endvolumen betrug 100 ml, die Schwefelsäurekonzentration 4 n.

Bei 50° C beobachteten wir erst dann eine Opalescenz der Lösung, wenn 0,04 ml Ascorbinsäure-Lösung über die äquivalente Menge hinaus zugesetzt wurde. Bei einem Unterschuß von 0,06 ml war die Lösung noch vollständig klar und farblos. Bei 60° C wird die selenige Säure gerade bei dem theoretischen Endpunkt der Reaktion zu kolloidalem Selen reduziert.

Es ist daher zweckmäßig, die Titration bei 50—60° C auszuführen. Die Hauptmenge der Maßlösung setze man schnell zu. Dann titriere man tropfenweise, da der lokal auftretende Ascorbinsäureüberschuß eventuell schon vor Beendigung der Chloratreduktion Selenausscheidung zur Folge haben kann. Das kommt daher, daß bei sehr geringer Chloratkonzentration die selenige Säure unter Umständen schneller reduziert wird als das Chlorat. Ist Selen einmal ausgeschieden, so löst es sich in der schon sehr schwach oxydierenden Flüssigkeit nicht mehr. Der Endpunkt wird also schon vor dem Äquivalenzpunkt angezeigt.

Bei den Untersuchungen auf störende Ionen fanden wir, daß die Endpunktsanzeige in Gegenwart von Mangan(II)-Salzen viel schärfer ist. Diese Erscheinung ist damit zu erklären, daß die Mangansalze von den zwei nebeneinander ablaufenden Reaktionen die Chlorat-Ascorbinsäurereaktion nicht beeinflussen, dagegen die Reaktion zwischen seleniger Säure und Ascorbinsäure bremsen. Die Folge ist, daß die orangefarbene Opalescenz erst beim Äquivalenzpunkt deutlich erkennbar auftritt und daß die einzelnen Bestimmungen weniger voneinander abweichen als in Abwesenheit von Mangansalz.

Arbeitsvorschrift.

Zu einer Lösung, die 8—40 mg Chlorat-Ionen enthält, fügt man in einem 250 ml-Titrierkolben soviel 8 n Schwefelsäure und destilliertes Wasser, daß an dem zu erwartenden Endpunkt der Titration die Lösung 100 ml Endvolumen und 4 normale Säurekonzentration hat. Man erwärmt die so vorbereitete Lösung auf 55 bis 60° C und setzt 10 ml 0,1 molare Lösung von seleniger Säure und 5 ml 20%ige Mangansulfatlösung zu. Hierauf läßt man aus einer Bürette unter starkem Schütteln ungefähr 1 ml weniger 0,1 n Ascorbinsäurelösung zufließen als zur Erreichung des Äquivalenzpunktes nötig ist. Die Lösung wird nun nochmals auf 60° C erwärmt. Dann fügt man langsam weitere Ascorbinsäurelösung zu, bis die Orangefarbe des Selens erscheint.

Falls man die zu bestimmende Chloratmenge auch nicht annähernd kennt, macht man zunächst einige Titrationen mit mittlerer Geschwindigkeit, um den ungefähren Umschlag zu erfahren. Die genaue Bestimmung wird dann wie angegeben ausgeführt. 1 ml 0,1 n Ascorbinsäurelösung entspricht 2,043 mg Kaliumchlorat oder 1,774 mg Natriumchlorat.

Genauigkeit der Bestimmung.

Nach obiger Vorschrift führten wir mit bekannter Chloratmenge mehrere parallele Titrationen aus.

Tabelle 3.

0,1 n $KClO_3$-Lösung ml	Verbrauchte ml 0,1 n Ascorbinsäure-Lösung	Mittelwert	Abweichung des Mittelwertes vom Sollwert
20,00	20,12; 20,05 19,99; 20,20 20,00; 20,08 20,08; 19,82 19,94; 20,06 20,00; 19,99 20,00; 19,91 20,05; 19,84 20,35; 19,96 20,02; 19,98	20,02	+ 0,10%

Der Mittelwert aus allen Bestimmungen beträgt 20,02 ml, die Abweichung des Mittelwertes der angeführten Titrationen vom theoretischen Wert ist also + 0,1%.

Störung durch fremde Ionen.

Bromid, Jodid, Nitrat und Hypochlorit, ferner alle stark oxydierenden und reduzierenden Verbindungen stören die Bestimmung. Dagegen beeinflussen Chlorid, Perchlorat, Fluorid, Sulfat, Phosphat, Borat, Ammonium, Kalium, Natrium, Aluminium, Zink, Cadmium und Quecksilber die Chloratbestimmung nicht. Einzelheiten über den Einfluß der fremden Ionen sind aus Tabelle 4 zu entnehmen.

Praktische Anwendungsmöglichkeiten.

Das Verfahren ist u. a. zur Untersuchung von Hypochloritlösungen auf Chlorat gut zu brauchen. Das störende Hypochlorit wird vor der Bestimmung mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung zersetzt. Dabei bildet sich nach unserer Erfahrung keine meßbare Menge Chlorat.

Wir empfehlen folgende Arbeitsweise: Von der zu untersuchenden Lösung stellt man eine Stammlösung her, von welcher man 25 ml mit 5 ml 30%iger Wasserstoffperoxydlösung kocht, bis der Sauerstoff vollständig entfernt ist. Nun kühlt man die Lösung ab, fügt 50 ml 8 n Schwefelsäure hinzu und verfährt weiter wie angegeben. Wir führten Untersuchungen mit frisch dargestellten Hypochloritlösungen und hernach mit längere Zeit hindurch aufbewahrten Lösungen aus, deren Ergebnisse wir in Tabelle 5 angeben. Wir prüften auch Chlorkalk und den Chlorgehalt der Mutterlauge der Alkalichloridelektrolyse.

Tabelle 4.

0,1 n $KClO_3$-Lösung ml	Fremde Ionen	Mol $KClO_3$/ Mol fremder Ionen	Verbrauchte ml Ascorbinsäure-Lösung	Abweichung %	Bemerkung
	NaCl	1 : 10	20,14	+ 0,7	
	NH_4Cl	1 : 10	20,11	+ 0,55	
	KCl	1 : 10	20,02	+ 0,1	
	$KClO_4$	1 : 10	19,95	— 0,25	
	KBr	1 : 1	—	—	stört stark
	KJ	1 : 1	—	wegen Jod-ausscheidung n. titrierbar	
	Na_2SO_4	1 : 50	20,04	+ 0,2	
		15 : 1	20,09	+ 0,45	
	HNO_3	3 : 1	20,32	+ 1,6	
20,00		1 : 1	—	—	stört stark
	KNO_3	1 : 1	—	—	„ „
	Na_2HPO_4	1 : 10	19,99	— 0,05	
	NaF	1 : 10	20,19	+ 0,95	
	$AlCl_3$	1 : 10	20,11	+ 0,55	
	$ZnSO_4$	1 : 10	20,13	+ 0,65	
	$HgCl_2$	1 : 10	20,06	+ 0,3	
	$CdSO_4$	1 : 10	20,05	+ 0,25	
	$Na_2B_4O_7$	1 : 10	20,12	+ 0,60	
	NaOCl	1 : 10	—	—	stört stark

Tabelle 5.

Untersuchter Stoff	Gehalt an aktiven Chlor %	Verbraucht ml Ascorbinsäure-Lösung	Gefundenes $NaClO_3$ g/l	Gefundenes $Ca(ClO_3)_2$ g/kg
100 ml frisch bereitete NaOCl-Lös. .	0,79	0,15	0,0027	—
100 ml frisch bereitete NaOCl-Lös. . + 5 ml 0,1 n $NaClO_3$-Lösung. . .	0,79	5,17	0,0917	—
100 ml frisch bereitete NaOCl-Lös. + 10 ml 0,1 n $NaClO_3$-Lösung . .	0,79	10,20	0,1809	—
100 ml frisch bereitete NaOCl-Lös. + 20 ml 0,1 n $NaClO_3$-Lösung . .	0,79	20,12	0,3569	—
100 ml 14 Tage alte NaOCl-Lösung.	5,92	2,86	0,0507	—
10 ml Handelshypochlorit-Lösung. .	3,63	33,50	5,943	—
5 ml mehrere Monate alte NaOCl-L.	5,38	45,55	16,163	—
1 g Chlorkalk.	27,80	17,80	—	36,64

Zusammenfassung.

Die beschriebene direkte Chloratbestimmung gründet sich auf die katalytische Wirkung der selenigen Säure auf die Ascorbinsäure-Chloratreaktion. Der Endpunkt der in stark saurer Lösung durchgeführten

Titration wird durch das sich ausscheidende Selen angezeigt. Die Anwesenheit zweiwertiger Mangansalze begünstigt das Wahrnehmen des Endpunktes, da Mangan(II)-Ionen die Reduktion der selenigen Säure durch Ascorbinsäure verzögern. Die Titration ist am besten bei 60° C durchzuführen. Es werden praktische Anwendungsmöglichkeiten des Titrationsverfahrens angegeben.

Wir danken Frau Helene Buzás für ihre wertvolle Mithilfe bei Ausführung unserer Versuche.

Literatur.

[1] Erdey, L.: Magy. Kémiai Folyóirat. **56**, 262 (1950). — [2] Erdey, L., u. A. Bodor: Magy. Kémiai Folyóirat. **56**, 277 (1950). — [3] Ptitsyn, B. V., u. V. A. Kozlov: Zhurn. Anal. Chim. **4**, 35 (1949). — [4] Flaschka, H., u. H. Zavagyl: Diese Z. **132**, 170 (1951). — [5] Bray, W. C.: J. physic. Chem. **7**, 102 (1903). — [6] Boyle, A. J., V. V. Hughey u. Cl. C. Casto: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **17**, 533 (1945); vgl. diese Z. **130**, 84 (1949). — [7] Débourdeaux: Compt. rend. **138**, 147 (1904). — [8] Van der Meulen, J. H.: Chem. Weekbl. **28**, 258, 348 (1931). — Gleu, K.: Diese Z. **95**, 385 (1933). — [9] Szebellédy, L., u. K. Schick: Diese Z. **97**, 186 (1934). — [10] Brintzinger: Kolloid-Z. **78**, 22 (1937).

Professor Dr. Ladislaus Erdey, Budapest XI., Szent Gellért-tér 4 (Ungarn).

Aus dem Laboratorium der Veith-Gummiwerke A.G. Höchst i. Odenwald.

Die Bestimmung von freiem Schwefel in vulkanisierten Gummimischungen.

Von

Horst Frey.

(Eingegangen am 18. April 1951.)

Über die Bestimmung von freiem Schwefel in Gummimischungen liegt eine Anzahl von Arbeiten vor; die meisten davon gehören der älteren Literatur an und bringen verschiedene Methoden in Vorschlag. Prinzipiell können diese in 2 Gruppen eingeteilt werden. Die Methoden der ersten und größeren Gruppe bedienen sich einer Acetonextraktion vor der eigentlichen Bestimmung des freien Schwefels[2, 3, 5, 6, 8], während die Methoden der 2. Gruppe, die lediglich 2 Verfahren umfaßt, ohne Acetonextrakt arbeiten[4, 9]. Von diesen beiden Methoden hat offenbar nur die von Oldham, Baker und Craytor (im folgenden abgekürzt OBC-Methode genannt) weitverbreitete Anwendung gefunden.

Effekt kalter Acetonextraktion im Vergleich zur heißen.

Die Brauchbarkeit aller Verfahren der 1. Gruppe wurde plötzlich in Frage gestellt, als Lindsly über seine Versuchsergebnisse mit kalter

Acetonextraktion berichtete[7]. Diese Ergebnisse sollten beweisen, daß während der allgemein benutzten heißen Extraktion im Soxhlet-Apparat Vulkanisationsreaktionen stattfinden, die den ursprünglich in der Probe vorhandenen freien Schwefel während der Extraktion verringern; das sollte nicht nur der Fall sein bei Mischungen mit Ultrabeschleunigern, was ja verständlich wäre, sondern im besonderen bei Mischungen, die Mercaptobenzothiazol als Beschleuniger enthalten. LINDSLY bekam besagte Ergebnisse mit Hilfe eines von ihm konstruierten Extraktionsapparates, der so beschaffen war, daß die zu extrahierende Probe nur mit kaltem Aceton in Berührung kam. Vergleichsweise konnte LINDSLY tatsächlich zeigen, daß die heiß extrahierte Probe nach der Extraktion mehr gebundenen Schwefel enthielt, als die kalt extrahierte.

Wir haben uns vor einiger Zeit mit dieser Frage experimentell befaßt, denn wir konnten nicht feststellen, daß die Diskussion darüber in der Zwischenzeit von anderer Seite weitergeführt worden wäre.

Experimentelles.

Wir konstruierten einen Apparat für kalte Extraktion, im Prinzip gleich dem von LINDSLY, und analysierten eine Anzahl ihrer Zusammensetzung nach völlig verschiedener Vulkanisate auf gebundenen Schwefel, jeweils nach 24 Std heißer bzw. kalter Extraktion (Tab. 1). Man sieht, daß der Gehalt an gebundenem Schwefel nach heißer Extraktion immer geringer ist, als nach kalter Extraktion.

Tabelle 1. *Gebundener Schwefel, zurückgelassen in Vulkanisaten nach heißer bzw. kalter Acetonextraktion.*

Probe	Gebundener Schwefel nach heißer Extraktion	Gebundener Schwefel nach kalter Extraktion
1	1,16	1,21
2	1,51	1,53
3	1,44	1,70
4	0,71	0,86
5	1,24	1,44
6	1,13	1,33
7	2,91	3,20

Der gebundene Schwefel wurde folgendermaßen bestimmt: Nasser Aufschluß mit Perchlorsäure und Salpetersäure in Gegenwart von Magnesiumoxyd; gravimetrische Bestimmung des gebildeten Sulfates als Bariumsulfat. Teilweise wurden Vergleichsanalysen nach einem noch mitzuteilenden Verfahren durchgeführt. Dabei wurde das Sulfat in derselben Weise photometrisch titriert, wie dies in dieser Arbeit zur Bestimmung von acetonlöslichem Schwefel beschrieben wird.

LINDSLY stellte seine Versuche jedoch an zwei speziellen, ungeheizten Mischungen an, und da er deren Zusammensetzung genau angab, wurden wir in die Lage versetzt, dieselben zu reproduzieren. Die Ergebnisse,

die wir mit diesen Mischungen im Vergleich zu denen Lindsays erhielten, entschieden über unsere Ansicht betreffs des Effektes kalter Extraktion im Vergleich zur heißen. Unsere Erwartung, genau das Gegenteil von Lindsays Ergebnissen zu finden, wurde bestätigt. Die in Tabelle 2 angeführten Werte zeigen nämlich, daß von Vulkanisationsreaktionen während heißer Acetonextraktion nicht die Rede sein kann.

Tabelle 2. *Effekt kalter Acetonextraktion im Vergleich zur heißen*[7]. *Analyse zweier unvulkanisierter Mischungen.*

	Mischung I	Mischung II
Kautschuk	100	100
Zinkoxyd	5	5
Stearinsäure	1	1
Mercaptobenzothiazol	0,5	3
Schwefel	3	0,5
Gesamtschwefel, elementar und im Beschleuniger, errechnet in Prozenten	2,91	1,51
Gebundener Schwefel, zurückgelassen nach heißer Extraktion der rohen Mischung, in Prozenten	0,10	0,13
Lindsays Ergebnis[7], in Prozenten	1,09	0,44
Gebundener Schwefel, zurückgelassen nach kalter Extraktion der rohen Mischung, in Prozenten	0,27	0,18
Lindsays Ergebnis in Prozenten	0,05	0,19

Nachdem nun festgestellt war, daß die unvulkanisierten, kalt extrahierten Proben mehr gebundenen Schwefel enthielten als die heiß extrahierten, wurde die Zeit für die kalte Extraktion auf 48 Std heraufgesetzt. Um für die ungeheizten Proben optimale Bedingungen für eine gründliche Extraktion zu gewährleisten, wurden die eingewogenen Stücke auf der Laborwalze zu einem dünnen Fell ausgezogen, auf der stillstehenden Walze mit einem Streifen Filterpapier bedeckt und rückwärts in diesen Streifen eingerollt. So wurde verhindert, daß die Probe während der Extraktion zusammenklebte. Keine der so extrahierten Proben enthielt jedoch nach der heißen Extraktion mehr Schwefel als nach der kalten.

Sicherlich kann man hier bei den ungeheizten Proben nicht von „gebundenem" Schwefel im eigentlichen Sinne des Wortes sprechen, denn der nach der Extraktion vorhandene Schwefel ist wohl kaum gebunden, sondern vielmehr von der Probe und vom Filterpapier adsorbiert.

Vergleich der Ergebnisse, die man nach dem Standardverfahren einerseits und nach der OBC-Methode andererseits erhält.

Die OBC-Methode hat, wie erwähnt, weite Verbreitung gefunden; uns hat sie viele Vorteile gebracht.

Wie bekannt, wird die dünn ausgewalzte Probe 2 Std lang in einer 5%igen Natriumsulfitlösung gekocht, wobei der freie Schwefel mit dem Natriumsulfit zu Thiosulfat umgesetzt wird. Letzteres wird jodometrisch bestimmt.

Das Verfahren gibt aber zu tiefe Werte im Vergleich zur Standardmethode (Acetonextrakt, Oxydation des Extraktes mit Salpetersäure und Brom, gravimetrische Sulfatbestimmung). Die Tabelle 3 enthält

Tabelle 3. *Freier Schwefel, gefunden in Vulkanisaten, nach OBC-Methode und nach dem Standardverfahren mit Acetonextrakt.*

Probe	%, Freier Schwefel, nach OBC-Methode	%, Freier Schwefel, nach Standardverfahren
1	0,52	0,84
2	0,04	0,13
3	0,04	0,11
4	0,35	0,56
5	2,05	2,13
6	5,82	6,50
7	1,00	1,00
8	0,46	0,46
9	0,85	1,08
10	0,21	0,56
11	0,20	0,80

eine Anzahl von Vergleichswerten. Warum die OBC-Methode tiefere Werte gibt als das Standardverfahren, konnten wir experimentell nicht klären. Primär erhebt sich vielmehr auch die Frage, welches von beiden Verfahren zur allgemeinen Benutzung zu empfehlen sei. Dazu sei zunächst festgestellt, daß die Ergebnisse, die man mit der OBC-Methode erhält, sehr genau reproduzierbar sind. Außerdem arbeitet die OBC-Methode viel schneller, als das Standardverfahren. Das ist in der Gummiindustrie von Bedeutung, denn wir erlebten es öfter, daß der Gummitechniker den Gehalt einer Probe an freiem Schwefel innerhalb kürzester Zeit wissen mußte. Es handelt sich dann meistens um die Aufklärung von Heizungsfehlern. In solchen Fällen ist es jedoch fast immer möglich, ein normal geheiztes Stück derselben Mischung für eine Vergleichsanalyse zu bekommen. Der Gummitechniker will also nur einen relativen Wert, diesen aber möglichst genau. In solchen Fällen leistet die OBC-Methode unserer Erfahrung gemäß ausgezeichnete Dienste.

Kommen wir jedoch zurück zu den tiefen Ergebnissen, wie sie aus Tabelle 3 ersichtlich sind. Einen negativen Fehler bekommt man generell dadurch, daß schwefelhaltige Beschleuniger bei der OBC-Methode nur mit einem Teil ihrer Schwefelatome reagieren, während im Ergebnis der Standardmethode ihr gesamter Schwefel erscheint. So reagiert z. B. Mercaptobenzothiazol bei der OBC-Methode nur mit dem Schwefel der Mercaptogruppe; beim Standardverfahren wird zusätzlich auch der Ringschwefel mitbestimmt.

Die von Oldham und Mitarbeitern vorgeschlagene Cadmiumacetatbehandlung wurde bei den hier besprochenen Analysen nicht durchgeführt.

Die Differenzen bei den Proben 2 und 3, Tabelle 3, sind höchstwahrscheinlich auf schwefelhaltige Beschleuniger zurückzuführen, aber im allgemeinen ist das nicht die Erklärung für die Unterschiedlichkeit der Ergebnisse.

Der generelle negative Fehler der OBC-Methode ließ sich durch eine Modellanalyse der ungeheizten Standardmischungen Lindslys (Tab. 2) gut demonstrieren. Die Ergebnisse enthält Tabelle 4. Wenn man dem Argument Lindslys hier folgt, liegt der Gedanke nahe, daß während der 2stündigen Behandlung der Probe in Natriumsulfitlösung bei rund 100° C Vulkanisation stattfindet. Jedenfalls wäre dieser Gedanke hier mehr gerechtfertigt, als im Falle der Acetonextraktion bei 57° C, wenn man von der Verschiedenartigkeit des umgebenden Mediums absieht. Wir konnten auch finden, daß Proben, die nach der OBC-Methode behandelt worden waren, immer noch eine geringe Menge acetonlöslichen Schwefel enthalten, aber bei weitem nicht so viel, daß damit die Differenz der Ergebnisse zwischen Standard- und OBC-Methode erklärt werden könnte. Andererseits fällt auf, daß die Differenz bei unvulkanisierten Mischungen (Tab. 4) größenordnungsmäßig dieselbe ist wie bei vulkanisierten Mischungen (Tab. 3). Diese Tatsache spricht nicht dafür, daß während der OBC-Behandlung Vulkanisation stattfindet.

Tabelle 4. *Ergebnisse, die mit der OBC-Methode*[9] *in den in Tabelle 2 angegebenen Standardmischungen* Lindslys *(ungeheizt) erhalten wurden.*

	Mischung I	Mischung II
Freier Schwefel, elementar und im Beschleuniger, errechnet in Prozenten	2,82	0,97
Freier Schwefel, gefunden mit der OBC-Methode, in Prozenten	2,63	0,67

Um noch ein Weiteres in dieser Sache zu tun, führten wir einige OBC-Behandlungen im Vakuum bei einem Siedepunkt von 40° C durch. Bei einer 14stündigen Vakuumbehandlung fanden wir dabei durchschnittlich 80 % des Betrages an freiem Schwefel, den wir bei normaler OBC-Behandlung festgestellt hatten.

Diskussion.

Schließlich wollen wir noch auf eine Frage der Terminologie zu sprechen kommen, die auch von Lindsly erwähnt wird. Er stellt fest, daß die ASTM-Standards freien Schwefel als den „Schwefel, der in Aceton löslich ist" klassifizieren[1]. Das ist sicherlich nicht richtig, denn

damit wird der Schwefel aller schwefelhaltiger acetonlöslicher Verbindungen stillschweigend mit dazugezählt, aber in den Standards von 1949 findet man dieselbe Bezeichnung wieder.

Dazu ist es nach dem in dieser Arbeit Gesagten interessant festzustellen, daß die ASTM-Standards die OBC-Methode als „alternative method" enthalten. So findet sich der Analytiker gemäß der in Tabelle 3 aufgeführten Vergleichswerte in der außergewöhnlichen Lage, daß er zwei verschiedene Ergebnisse als richtig vertreten kann, wenn er nur angibt, welcher Methode er sich bedient hat. Als Analytiker können wir nur bedauern, wieder einmal gezwungen zu sein, der komplizierten Chemie der Kautschukmischungen so große Zugeständnisse machen zu müssen, aber wir kommen wohl nicht umhin, das zu tun.

Kehren wir dann zu der Frage zurück, welche Methode zur Bestimmung von freiem Schwefel in Gummimischungen allgemein vorzuschlagen sei, so müssen wir ausweichend antworten, daß die OBC-Methode den Verfahren, die sich eines Acetonextraktes bedienen, im Betriebslaboratorium mindestens gleichwertig gegenübersteht. So muß denn von Fall zu Fall entschieden werden, welche Methode anzuwenden ist. Das wird aber letztlich davon abhängen, was der Gummitechniker aus dem Ergebnis sehen will. Da es jedoch mitunter schwierig ist, kleine Mengen acetonlöslichen Schwefels gravimetrisch zu bestimmen, beschreiben wir noch eine volumetrische Methode, die es erlaubt, mit Hilfe eines photoelektrischen Colorimeters kleine Mengen acetonlöslichen Schwefels mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen.

Bestimmung kleiner Mengen acetonlöslichen Schwefels.

Kleine Sulfatmengen können mit Bariumchlorid photometrisch bis zur maximalen Trübung titriert werden. Dabei funktioniert das Amperemeter des Colorimeters als Endpunktsindicator.

Wir verwenden das LANGE-Colorimeter. Die zu analysierende Lösung befindet sich in der rechten Küvette des Gerätes. Während der Titration tritt Niederschlag auf, der mit Hilfe eines mechanischen Glasrührers in gleichmäßiger Verteilung gehalten wird. Hatte die Nadel des Amperemeters während der Titration eine gleichmäßige Bewegung angenommen, so bleibt sie plötzlich stehen, wenn die stöchiometrisch notwendige Menge Bariumchlorid zugelaufen ist; es tritt kein neuer Niederschlag mehr auf. In diesem Moment wird der Hahn der Bürette geschlossen.

Maßflüssigkeit: 0,02 n Bariumchloridlösung. Die Titerstellung erfolgt gravimetrisch.

Apparatur: LANGE-Colorimeter oder ähnliches zweckentsprechendes Meßgerät. — Ein mechanischer Rührer.

Arbeitsgang: Der Acetonextrakt wird wie gewöhnlich mit Salpetersäure und Brom in Gegenwart von nicht zuviel Magnesiumoxyd (0,3—0,5 g) oxydiert. Der trockene Rückstand wird noch einmal mit etwas konzentrierter Salzsäure ab-

geraucht und danach mit heißem destilliertem Wasser und einigen Tropfen verdünnter Salzsäure gelöst. Sodann wird mit n Natronlauge neutralisiert, bis sich auftretender Hydroxydniederschlag gerade eben wieder löst. Nach dem Abkühlen überführt man die klare Lösung quantitativ in einen 100 ml-Meßkolben und füllt zur Marke auf.

Man gibt eine abgemessene Menge dieser Lösung in eine 100 ml-Küvette, fügt 30 ml Äthylalkohol zu und füllt mit heißem dest. Wasser auf 90—100 ml auf; die Lösung soll dann etwa 40° C warm sein. Die Küvette wird in das Colorimeter eingesetzt, Rührer und Bürette werden in Arbeitsstellung gebracht und die Titration wird begonnen, langsam und stetig, bis die Nadel des Amperemeters stehen bleibt, d. h. kein neuer Niederschlag mehr auftritt.

Es erwies sich als vorteilhaft, mit Blaugrün-Filtern zu arbeiten. Eine negative Korrektur von 0,3 ml wurde eingeführt; soviel wird übertitriert, bis man sich überzeugt hat, daß die Nadel wirklich still steht. Am besten arbeitet man mit einer Halbmikrobürette (Gesamtinhalt 25 ml, graduiert auf 0,05 ml). Optimaler Arbeitsbereich ist ein Verbrauch von 5—10 ml der 0,02 n Bariumchloridlösung. Einige Ergebnisse führen wir in Tabelle 5 an.

Tabelle 5. *Einige Ergebnisse, die mit photometrischer Titration erhalten wurden.*

Probe	Acetonlöslicher Schwefel mit Standardmethode %	Acetonlöslicher Schwefel mit photometrischer Titration, %
1	0,82	0,74
2	0,56	0,55
3	2,13	2,16
4	0,11	0,09

Mit diesem Verfahren kann man noch sehr kleine Mengen acetonlöslichen Schwefels mit guter Genauigkeit bestimmen, während die gravimetrische Bestimmung des Standardverfahrens dann schon schwierig und ungenau wird.

Dem leitenden Chemiker dieses Hauses, Herrn Dr. H. Miedel, bin ich für sein freundliches Interesse für diese Arbeit zu Dank verpflichtet.

Literatur.

[1] Am. So. Testing Materials, 1946 Standards, Part III B, Designation D 297, 43 T, p. 942. — [2] Ibid., p. 948. — [3] Castiglioni, A.: Diese Z. **91**, 32 (1933). — [4] Guppy, W. D.: Trans. Inst. Rubber Ind. **7**, 81, June (1931). — [5] Hardman, A. F., u. H. E. Barbehenn: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **7**, 103 (1935); vgl. diese Z. **109**, 72 (1937). — [6] Mitteilung aus dem Laboratorium der Deutschen Ölfabrik Dr. Grandel & Co., Hamburg. Kautschuk **7**, 48 (1931) (anonym). — [7] Lindsly, C. H.: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **8**, 176 (1936); vgl. diese Z. **113**, 456 (1938). — [8] Minatoya, S., I. Aoe u. I. Nagai: Ibid. **7**, 414 (1935); vgl. diese Z. **109**, 73 (1937). — [9] Oldham, E. W., L. M. Baker u. M. W. Craytor: Ibid. **8**, 41 (1936); vgl. diese Z. **109**, 71 (1937).

Horst Frey, Neustadt i. Odenwald.

Kurze Mitteilung.

(Aus dem Untersuchungslaboratorium der BASF, Ludwigshafen a. Rh.)

Titrimetrische Bestimmung von Äthylendiamintetraessigsäure.

Von
F. W. Kerckow.

(Eingegangen am 29. Juni 1951.)

Die von Biedermann und Schwarzenbach[1] ausgearbeitete komplexometrische Titration der Erdalkalien und einiger anderer Metalle, die in der Titration solcher Metallsalzlösungen in einem Ammoniak-Ammonsalz-Puffer vom p_H-Wert 10 mittels Äthylendiamintetraessigsäure unter Verwendung von Eriochromschwarz T von Geigy als Indicator besteht, stellt eine sowohl einfache als auch recht genaue Bestimmungsmethode dar. Mehr noch interessierte uns diese Methode für den umgekehrten Fall, nämlich zur Bestimmung der Äthylendiamintetraessigsäure in den entsprechenden technischen Produkten z. B. Trilon B bzw. in den damit versetzten Waschmitteln. Die Wahl eines für diese umgekehrte Titration geeigneten Metallsalzes ist nach den von den genannten Autoren mitgeteilten Erfahrungen nicht schwierig. Sie fanden, daß der Farbumschlag bei der komplexometrischen Titration von Magnesium-, Zink- und Cadmiumsalzen besonders scharf und schlagartig erfolgt, daß er dagegen bei Calcium- und Strontiumsalzen schleppend und etwas zu früh eintritt. Sie konnten aber die Titration auch dieser Salze exakt gestalten, indem sie eine geringe Menge Magnesium, am besten in Gestalt des Magnesiumdinatriumsalzes der Äthylendiamintetraessigsäure zusetzten, wodurch der gleiche scharfe Farbumschlagspunkt erreicht wurde wie bei der Titration von Magnesiumsalz selbst.

Für unsere Titration der Äthylendiamintetraessigsäure wählten wir das Magnesiumsalz und stellten unter genauer Einhaltung der von den Autoren gegebenen Bedingungen den quantitativen Ablauf der Reaktion auch in umgekehrter Richtung fest. Diese Bedingungen seien, soweit sie für diese Titration in Frage kommen, wiederholt:

Erforderliche Lösungen:

1. 0,1 m Magnesiumlösung (Chlorid oder Nitrat).

2. Pufferlösung vom p_H-Wert 10: n Ammoniumchloridlösung und n Ammoniaklösung werden im Volumenverhältnis 1:5 gemischt.

[1] Chimia **2**, 56 (1948).

3. Indicator: 0,2 g Eriochromschwarz T supra (Geigy) werden in einer kleinen Menge der Pufferlösung gelöst und zu 100 ml aufgefüllt. Die Indicatorlösung ist nicht lange haltbar und deshalb oft frisch herzustellen.

4. Wasser: Spuren von Kupfer stören die Titration mit Eriochromschwarz T. Zweckmäßig ist deshalb redestilliertes Wasser zu verwenden oder den Kupfergehalt durch Zugabe von wenig Cyanid unschädlich zu machen. Die für die Pufferlösung dienende Ammoniaklösung wird zweckmäßig durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak in redestilliertes Wasser bereitet.

Ausführung der Bestimmung:

Eine etwa 0,0025 Mol Äthylendiamintetraessigsäure (etwa 1 g Trilon B, rein) entsprechende Menge der Probe wird mit etwa 25 ml Wasser gelöst, mit 50 ml der Pufferlösung gemischt, mit 1 ml der Indicatorlösung versetzt und mit der 0,1 m Magnesiumlösung titriert, bis der Farbton über Violett in Rot umschlägt. Werden für a g Probe b ml 0,1 m Magnesiumlösung verbraucht, so enthält die Probe: $\frac{b}{a} \cdot 3{,}802\%$ Äthylendiamintetraessigsaures Natr. (Mol. 380,2).

Da äthylendiamintetraessigsaures Natrium als wesentlicher, wenn auch geringer Zusatz zu Waschmitteln auftreten kann, war weiterhin zu prüfen, ob es auch in Gegenwart solcher capillaraktiver Stoffe mit Hilfe dieser Titration zu erfassen ist.

Wie zu erwarten, wird durch Gegenwart von Seife die komplexometrische Titration völlig verhindert, da hierbei Magnesiumseife ausfällt. Seife ist aber aus der Lösung sehr leicht zu entfernen, indem die Lösung nach Ansäuern mit Äther ausgeschüttelt wird. In der wieder neutralisierten wäßrigen Phase läßt sich dann die Titration ohne weiteres durchführen.

Von den synthetischen Waschmitteln geben die kationcapillaraktiven mit Trilon B Fällung, so daß ein Zusatz von Trilon B zu diesen praktisch nicht in Frage kommt. In Gegenwart von anioncapillaraktiven Stoffen, außer Seife, läßt sich Trilon B nach obiger Methode titrieren, wie an Mischungen mit Mersolat, Alkylarylsulfonat, Nekal, Fettalkoholsulfonat festgestellt wurde. Die Gegenwart solcher Stoffe beeinflußt zwar mitunter in geringfügiger Weise die Farbnuance des Indicators, doch ließ sich auch in diesen Fällen der Titrationsendpunkt eindeutig erkennen.

Zusammenfassung: Die von Biedermann und Schwarzenbach ausgearbeitete Methode der Bestimmung verschiedener Metallionen durch Titration mit Äthylendiamintetraessigsäure in einem Ammoniak-Ammonsalz-Puffer vom p_H-Wert 10 unter Indication mit Eriochromschwarz T läßt sich umgekehrt zur Bestimmung von Äthylendiamintetraessigsäure in den entsprechenden technischen Produkten wie Trilon B und auch in den mit diesem Produkt versetzten Waschmitteln anwenden. Geeignet für diese Titration erwiesen sich Magnesiumsalze.

Dr. F. W. Kerckow, Untersuchungslaboratorium der BASF, Ludwigshafen a. Rh.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Fluor. *Qualitativer Nachweis.* H. Amphlett Williams[1] verfeinerte den *Fluornachweis durch Glasätzung* so weit, daß 0,1 μg F zu erkennen sind. Zur Durchführung der Reaktion dienen zylindrische Platingefäße von 3,75 cm Länge und 0,6 cm innerem Durchmesser, die in passenden Löchern eines Aluminiumblocks erhitzt werden können. In jedes Rohr kommen 0,7 ml reine Schwefelsäure von 96—98% Gehalt und die zu prüfende Substanz. Jedes Rohr wird mit einem Deckgläschen bedeckt, das man vorher mit Chromsäure gereinigt, mit dest. Wasser abgespült und unmittelbar vor Gebrauch an der Luft getrocknet hat. Auf die Deckgläschen wird zwecks Kühlung ein mit Wasser gefüllter Kolben gesetzt und eine gute Verbindung zwischen dem Boden des Kolbens und den Deckgläschen mittels eines etwa 2% Agar enthaltenden Glycerintropfens und etwas Baumwolle hergestellt. Man heizt den Aluminiumblock so, daß die Temperatur in den Röhren innerhalb 45 min auf 120° C, in weiteren 45 min auf 220° C steigt und die folgenden 45 min auf 220—230° C gehalten wird. 0,2 μg F geben noch eine deutlich sichtbare matte Ätzung. In der Probe vorhandene Kieselsäure beeinträchtigt den Fluornachweis nicht.

Mit wasserfreier Schwefelsäure entsteht keine Ätzung, aber auch verdünntere Säure reagiert schwach oder gar nicht. Die Glasoberfläche muß sich in hoch hydratisiertem Zustand befinden, was durch die angegebene Vorbehandlung erreicht wird. Fluorwasserstoff löst SiO_2 aus dem Glas unter Bildung von Siliciumfluorid, das unter Abscheidung von hydratisierter Kieselsäure und Rückbildung von H_2F_2 hydrolisiert wird. H_2F_2 reagiert dann von neuem mit dem Glas usw., so daß es sich im ganzen um eine Art katalytischer Wirkung des Fluorwasserstoffs handelt. Die Menge Glas, die je Gewichtseinheit Fluor angegriffen wird, ist um so größer, je weniger Fluor vorhanden ist.

W. R. Crandall[2] gründet einen *einfachen Fluornachweis* auf die Tatsache, daß bei der Umsetzung von Fluoridlösung mit Aluminiumhydroxyd oder basischem Aluminiumsalz (Aluminiumacetat) alkalische Reaktion auftritt: $Al(OH)_3 + 6\ F' = Al\ F_6''' + 3\ OH'$. Diese wird am Farbumschlag eines Indicators erkannt. Man tränkt Filterpapierstreifen mit der alkoholischen Lösung eines Indicators mit starkem Farbkontrast, z. B. mit Methylrot, Bromkresolpurpur, Bromthymolblau, Thymolblau. Außerdem wird Aluminiumacetatpapier bereitet, indem man Filterpapier mit einem Gemisch 1%iger Lösungen von Ammoniumalaun und Natriumacetat tränkt, das Papier dann in kochende 0,2%ige Natriumacetatlösung taucht und schließlich bei Zimmertemperatur trocknet.

Zur Durchführung der Probe bringt man auf eine Glasplatte einen Streifen Indicatorpapier, quer darüber einen Streifen Aluminiumacetatpapier und darauf einen Tropfen der zu prüfenden Lösung, die man vorher auf einen p_H-Wert gebracht hat, der im Umschlagsgebiet des verwendeten Indicators liegt, z. B. zwischen 6 und 7,5 bei Bromthymolblau. In Abwesenheit von störenden Stoffen liefert 0,01% NaF noch einen deutlich erkennbaren Farbunterschied zwischen den bedeckten und den unbedeckten Teilen des Indicatorpapiers. Störend wirken Phosphat-Ionen (infolge

[1] Analyst **75**, 510 (1950).

[2] Analytic. Chemistry **22**, 1449 (1950).

Pufferung) und Oxalat-Ionen (die ebenso wie F′ alkalische Reaktion verursachen). Wenig oder gar nicht stören: BO_2', S_2O_3'', NO_3', Cl′, ClO_3', SO_4'', SO_3'', J′, JO_3', Br′, $[Fe(CN)_6]''''$, Acetat, Citrat, Phthalat, Tartrat. Da auch Casein nicht stört, ist die Probe zum Fluornachweis in Casein geeignet.

G. C. Harrold und R. V. Hurlburt[1] geben ein Verfahren an, um *Fluor und flüchtige Fluorverbindungen* (HF, anorganische Fluoride) *in der Luft* in jenen Konzentrationen nachzuweisen, die vom Gesundheits- und Sicherheitsstandpunkt von Bedeutung sind. Man läßt die Luft auf ein nach F. Feigl und E. Rajmann[2] hergestelltes Reagenspapier einwirken, das mit Zirkonoxychlorid und p-Dimethylaminoazophenylarsinsäure (I) getränkt ist. In den Poren des Papieres scheidet sich unlösliches Zirkonazobenzolarsenat von brauner Farbe ab. Der Überschuß an I wird mit verdünnter Säure weggewaschen. Fluor und Fluorverbindungen bewirken Rotfärbung des Reagenspapieres, da das Zirkon in farbloses ZrF_6''-Ion übergeht und rot gefärbte Azophenylarsinsäure frei wird.

Auf eine Handpumpe von 50 ml Hubraum wird ein Kopf aufgesetzt, in welchen das mit 2 n Salzsäure angefeuchtete, braun gefärbte Reagenspapier eingeschoben wird. Man saugt die Luft mit der Pumpe langsam durch das Filterpapier und zählt die Zahl der Pumphübe bis zum ersten Sichtbarwerden der Rosafarbe. Aus Vergleichsversuchen mit bekannten Fluormengen kann der Fluorgehalt der Luft ungefähr geschätzt werden. Die Empfindlichkeitsgrenze der Methode liegt bei etwa 3 T. F in 1 Million T. Luft. Kleinere F-Konzentrationen sind nicht mehr gesundheitsschädlich. Anionen, welche mit Zirkon Komplexe liefern, beeinträchtigen den Fluornachweis. Dazu gehören organische Oxysäuren, Arsenate, Phosphate usw. Sulfat-Ion stört auch in 10fachem Überschuß gegenüber dem Fluor-Ion nicht.

Quantitative Bestimmung. Zur kontinuierlichen Bestimmung von *Fluorgas in Gemisch mit Luft oder Stickstoff* arbeitete L. K. Nash[3] ein Verfahren aus, das auf der Umsetzung des Fluors mit *festem* Natriumbromid und der colorimetrischen Bestimmung des frei gesetzten Broms beruht. Natriumbromid*lösung* darf wegen der Gefahr des Zurücksteigens in den Fluorgasbehälter nicht angewendet werden. Bromdampf hat ein breites Absorptionsmaximum zwischen 4000 und 4300 Å. Die Extinktionsmessung erfolgt am besten im photoelektrischen Colorimeter bei 4250 Å, oder wenn größere Bromkonzentrationen zu messen sind, bei 5250 Å, wo die Absorption des Broms bedeutend schwächer ist. Für die in Betracht kommenden Bromkonzentrationen zwischen 0 und 10% des Atmosphärendruckes gilt das Beersche Gesetz. Fremde Gase, wie N_2, O_2, Spuren SiF_4, HF beeinträchtigen die Brombestimmung nicht. Natriumbromid wird als feines Pulver angewendet und während der Bestimmung auf 150° erhitzt. Bei dieser Temperatur geht die Umsetzung mit Fluorgas rasch vor sich. Die Gasgeschwindigkeit kann bis zu 100 ml je Minute betragen. Die Resultate sind auf wenigstens 0,5% Fluor genau bei Fluorgehalten zwischen 0 und 10% im Gas. Enthält das Gas größere Mengen HF, so absorbiert man dieses durch festes Natriumfluorid, das am Endausgang der Reaktionsröhre untergebracht wird. In der Originalarbeit ist ein Apparat abgebildet und beschrieben, welcher die Messung des Fluors automatisch besorgt.

Bei der *Fluorbestimmung als Bleichlorfluorid* hat der p_H-Wert der Lösung nach Untersuchungen von S. Kaufmann[4] einen großen Einfluß auf die Zusammensetzung des Niederschlages, wenn nur kleine Fluormengen (weniger als 0,02 g F) zugegen sind. Die Proben sollten daher nicht weniger als 0,02 g F enthalten und der

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1504 (1949).
[2] Mikrochemie **12**, 133 (1932); vgl. diese **Z. 94**, 123 (1933).
[3] Analytic. Chemistry **21**, 980 (1949).
[4] Analytic. Chemistry **21**, 582 (1949).

p_H-Wert im Filtrat der Niederschläge soll zwischen 4,60 und 4,70 liegen. Sind weniger als 0,02 g Fluor zugegen, so bringt man den Gehalt durch Zugabe von NaF-Lösung von bekannter Konzentration auf mindestens 0,02 g F. Bei der Untersuchung von Silicaten verfährt man im wesentlichen nach J. I. Hoffman und G. E. F. Lundell[1]. Man schmelzt die Probe also mit Natriumcarbonat, scheidet die Kieselsäure aus der Lösung der Schmelze als Zinksilicat ab und benutzt das Filtrat zur Fluorbestimmung. Die Einstellung des p_H-Wertes erfolgt mit Salzsäure und Natriumacetat.

H. G. Petrow und L. K. Nash[2] arbeiteten ein Verfahren zur *amperometrischen Bestimmung des Fluor-Ions mit $PbCl_2$-Lösung* aus, das einfacher durchzuführen ist als das entsprechende Verfahren von R. Haul und W. Griess[3]. Zur Durchführung der Bestimmung dient ein üblicher Polarograph mit tropfender Quecksilberelektrode. Das angewendete Potential wird gegen die gesättigte Kalomel-Elektrode mit einem Potentiometer gemessen, das auch zur Messung der polarographischen Ströme dient. Die Titrationszelle ist ein kleiner, innen paraffinierter Becher, in den die Salzbrücke zur Verbindung mit der gesättigten Kalomelelektrode reicht. Die Bestimmung wird bei einem Potential von — 1,0 Volt gegen die gesättigte Kalomelelektrode in mit Luft gesättigter Lösung ausgeführt.

Man versetzt die etwa 25 mg NaF enthaltende Probe bei Raumtemperatur mit 100 ml 0,1 m KCl- oder NaCl-Lösung, stellt den p_H-Wert mit verdünnter Salzsäure auf etwa 6,5 (Grünfärbung von Bromthymolblau) und läßt 0,1 m $Pb(NO_3)_2$-Lösung zufließen. Die Lösung wird von Hand gerührt, die Ablesungen des Stroms erfolgen 3—5 min nach jedem Zusatz. Die gesamte Titration dauert etwa 1 Std. Der p_H-Wert soll in den Grenzen 5,5—6,5 liegen; außerhalb dieser Grenzen werden die Resultate unsicher. Die Bestimmung kann auf $\pm$ 0,2% genau durchgeführt werden. Selbst 0,5 mg Fluor sind noch auf 0,5% genau oder genauer zu erfassen. Die Chlor-Ionenkonzentration der Lösung soll von der Größenordnung 0,1 m sein, doch hat eine Änderung dieser Konzentration nur wenig Einfluß auf die Bestimmung. Störende Anionen können meist mit Silbersalz beseitigt werden, der Silberüberschuß wird nach dem Filtrieren mit KCl gefällt. Sulfat-Ionen dürfen nicht zugegen sein. Von Kationen stören $Al^{\cdots}$ und $Ti^{\cdots\cdot}$ infolge Bildung von Fluorkomplexen. Neutralsalze ($NaNO_3$, $NaClO_4$) stören in 0,1 m Konzentration nicht, konzentrierte Lösungen werden vor der Fluorbestimmung entsprechend verdünnt.

Das Titrationsverfahren mit Aluminiumchloridlösung unter Verwendung von Eriochromcyanin R als Indicator[4] wird von Mary Jo Gilbert und J. H. Saylor[5] für die Fluorbestimmung *in organischen Verbindungen* angewendet. Die Probe wird durch Erhitzen mit metallischem Kalium in einer Nickelbombe bei 500—550° C zersetzt[6], die erhaltene Lösung wird nach Fällung etwa vorhandenen Chlors mit Silbersulfatlösung im Wasserdampfstrom aus schwefelsaurer Flüssigkeit nach Willard und Winter in dem von Huckabay, Welch und Metler[7] empfohlenen Apparat destilliert. Die Titration des Fluors erfolgt in je 50 ml des Destillates (man sammelt 3 Portionen Destillat zu 110 ml. Die 3. Portion oder wenn notwendig eine 4. Portion dient als Blindlösung). Man versetzt die zu titrierende Lösung mit 25 g NaCl und 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung, macht mit 0,5 n oder 0,1 n NaOH-Lösung schwach alkalisch, erhitzt nahe zum Sieden, fügt sehr sorgfältig tropfen-

[1] Bur. Standards J. Research **3**, 581 (1929).
[2] Analytic. Chemistry **22**, 1274 (1950).
[3] Z. anorg. allg. Chem. **259**, 42 (1949); vgl. diese Z. **129**, 415 (1949).
[4] J. H. Saylor und M. E. Larkin, vgl. diese Z. **129**, 418 (1949).
[5] Analytic. Chemistry **22**, 196 (1950).
[6] Kimball und Tufts, Analytic. Chemistry **19**, 150 (1947).
[7] Analytic. Chemistry **19**, 154 (1947).

weise 0,1 n Salzsäure zu, bis die Rosafarbe des Phenolphthaleins eben verschwindet, versetzt mit 10 Tropfen 0,1%iger Eriochromcyaninlösung, welche die Flüssigkeit schwach gelb färben, und läßt aus einer Mikrobürette 0,2 n—0,25 n Aluminiumchlorid-Lösung in der Siedehitze bis zum Farbenumschlag in Rosa zutropfen. Man soll 1—2 ml $AlCl_3$-Lösung verbrauchen. Bei größeren Mengen ist der Farbumschlag weniger scharf. Die Eriochromcyanin-R-Lösung soll wenigstens 4 Tage alt, aber nicht älter als 14 Tage sein. Die Titration erfolgt zweckmäßig im verdunkelten Raum mit einem FISHER-Iluminator mit Tageslichtfluorescenzlampe. Die Analysenfehler liegen zwischen $\pm$ 0,05 und $\pm$ 0,3%. A. KURTENACKER.

Nach Š. T. TALIPOV und J. L. TEODOROVIČ[1] kann die volumetrische Bestimmung von Fluoriden, welche auf der *Bildung von schwerlöslichem Natriumaluminiumfluorid* beruht, auch potentiometrisch durchgeführt werden. Als Indicatorelektrode dient eine $Fe^{\cdots}/Fe^{\cdot\cdot}$-Elektrode. Die Acidität der Lösung darf die von 0,008 n Salzsäure nicht übersteigen, um eine Zersetzung des Kryoliths zu vermeiden.

Die Titration wird nach dem Kompensationsverfahren durchgeführt. Zur Titerstellung sättigt man 10—20 ml Aluminiumkaliumalaunlösung von bekanntem Gehalt und verdünnt mit der zweifachen Menge Alkohol. Darnach versetzt man mit 0,1 ml Ferri-Ferrochloridlösung, die in bezug auf $FeCl_3$ 0,033 molar, in bezug auf $FeCl_2$ 0,002 molar ist und titriert bei 30° C mit 0,2 molarer Natriumfluoridlösung in CO_2-Atmosphäre. Der Potentialsprung beim Äquivalenzpunkt beträgt 700 mV/ml. Der relative Bestimmungsfehler beträgt $\pm$ 0,9%. Sulfat-Ionen stören die Titration bei Sättigungskonzentration, Brom-Ionen beeinflussen die Genauigkeit der Analyse nicht.

Bei der gewöhnlichen *potentiometrischen Titration von löslichen Fluoriden mit neutraler Eisenchloridlösung* gemäß der Gleichung: $FeCl_3 + 6\ NaF \rightarrow Na_3FeF_6 + 3\ NaCl$ entspricht das Maximum $\frac{\Delta E}{\Delta V}$, wie Š. T. TALIPOV und J. L. TEODOROVIČ[2] feststellten, nicht dem Äquivalenzpunkt; derselbe muß vielmehr algebraisch oder graphisch aus dem Schnittpunkt der Kurventangenten ermittelt werden. Ein Höchstwert von $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ wird durch ein optimales Verhältnis von $\frac{[Fe^{\cdots}]}{[Fe^{\cdot\cdot}]}$ und durch Zugabe von leichtlöslichen Salzen erreicht. Die besten Ergebnisse wurden mit 0,7 mg $FeCl_2$ in 1 ml erzielt, dessen Titer fluorometrisch bestimmt wurde. Hierbei entfällt die Notwendigkeit der Herstellung einer „neutralen" Lösung, und der Äquivalenzpunkt entspricht dem Maximum von $\frac{\Delta E}{\Delta V}$. Die Titration wird nach dem Kompensationsschema durchgeführt. Die Gegenwart von J' stört die Titration von Fluor, Br' ist ohne Einfluß, SO_4'' und NO_3' stören erst bei Sättigungskonzentrationen.

G. S. LUZINA[3] empfiehlt die *amperometrische Titration mit Thoriumnitratlösung* zur Bestimmung kleiner Fluormengen. Die Titration erfolgt in einer polarometrischen Anlage, deren elektrolytische Zelle aus einer Hg-Tropfkathode und Kalomelanode besteht. Als Elektrolyt dient 0,1 n KCl-Lösung, zu welcher die zu untersuchende Fluoridlösung zugegeben wird. Die Titration wird bei einem Potential von 1,7 V durchgeführt. Die Thoriumnitratlösung wird in den Elektrolyseur durch eine Mikrobürette unter Rühren mit H_2 zugegeben. Für die Bestimmung von 0,01 bis 0,1 mg Fluor wird die Titration mit 0,01 n Thoriumnitratlösung in 20 ml 0,1 n KCl-Lösung durchgeführt, bei 0,001 mg Fluor wird mit 0,001 n Thoriumnitratlösung in 5 ml 0,1 n KCl-Lösung gearbeitet. Die Titration kann bei Zimmertemperatur ohne Verwendung eines Thermostaten erfolgen. Chloride und Sulfate stören die Bestimmung

[1] Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **31**, 1031 (1949).
[2] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **15**, 529 (1949).
[3] Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **15**, 1412 (1949).

nicht, hingegen ist die Methode in Gegenwart von Al, Mg, Phosphaten und Arsenaten nicht anwendbar. Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt 3—4%.

A. Trofimow.

J. B. Rickson[1] empfiehlt auf Grund theoretischer Überlegungen *die Fluortitration mit Thoriumnitratlösung* bei höherem p_H-Wert durchzuführen als bisher üblich ist. Man arbeitet gewöhnlich bei p_H 3,0—3,5. Bei höherem p_H-Wert ergeben sich nach Rickson genauere Resultate, doch versagt Alizarinrot S als Indicator; dagegen erwies sich Gallocyanin in Essigsäure-Acetatpuffer bei p_H 5,3 als gut brauchbar. Da bei diesem p_H-Wert ThF_4 bereits beträchtlich dissoziiert ist, was Fehler verursacht, arbeitet man in 50%igem Alkohol.

Puffer-Indicatorlösung. Man mischt 3,4 ml m Essigsäure mit 6,6 ml m Natriumacetatlösung und verdünnt mit 0,01%iger Lösung von Gallocyanin auf 100 ml. Die Lösung soll nicht älter als 3 Tage sein.

Fluorbestimmung. Man versetzt 5 ml Probelösung mit 5 ml Äthanol und 1 ml Puffer-Indicatorlösung. Eine Blindlösung mit 5 ml destilliertem Wasser wird gleichzeitig angesetzt. Die Blindlösung wird aus einer in 0,01 ml geteilten Bürette mit 0,005 m $Th(NO_3)_4$-Lösung versetzt, bis ein deutlicher Farbumschlag von blau in rötlich-purpur erfolgt, was mit 1—2 Tropfen der Maßflüssigkeit erreicht sein soll. Die zu analysierende Probe wird hierauf auf den gleichen Farbton titriert. Vom Gesamtverbrauch wird der Blindwert abgezogen. Mit einer Standardlösung von NaF (0,02211 g in 500 ml) wird eine Eichkurve gewonnen, die eine Gerade ist. Die Eichung muß bei jeder Titrationsreihe vorgenommen werden, weil der Titer der $Th(NO_3)_4$-Lösung mit der Zeit abnimmt.

Das Verfahren liefert für kleine Fluormengen bis 200 μg F gute Resultate, zwischen 200 und 400 μg Fluor sind die Werte um etwa 5% zu niedrig. Organische Substanzen werden vor der Destillation 1 Std lang mit CaO oder $Ca(OH)_2$ auf 550—600° C erhitzt. Phosphat-, Sulfat- und Chlor-Ionen stören. Der durch kleine Chlormengen verursachte Fehler kann ausgeschaltet werden, wenn der Titer der Thoriumnitratlösung in Gegenwart der gleichen Chloridmenge gestellt wird. Größere Mengen Chlor-Ion müssen vor der F'-Bestimmung entfernt werden. Änderungen des p_H-Wertes in den Grenzen 4,5—5,3 sind ohne Einfluß auf die Analysenergebnisse.

H. H. Willard und Ch. A. Horton[2] untersuchten eine große Zahl von Farbstoffen in bezug auf ihre Eignung als *Indicatoren zur Fluorbestimmung mit $Th(NO_3)_4$-Lösung*. Für die 7 bestgeeigneten Indicatoren sind in der folgenden Tabelle die

	Optimale Indicator-Konzentration mg je 50 ml Lösung	Bester p_H-Wert	Geeignet für F'-Bestimmungen im Bereich	Optimale Alkohol-Konzentration %
Purpurinsulfonat .	0,15	3,7	bis 0,6 mg F/50 ml	Kein Alkohol
		3,3	unter 0,2 „ „	
Alizarinrot S . . .	0,20	3,4	bis 0,6 „ „	„
		3,0	unter 0,2 „ „	
Eriochromcyanin R	0,6 —0,8	4,2	5 μg—5 mg F/50 ml	„
		3,6	„	
Dicyanchinizarin .	0,60	3,8	„	10—20
Chromazurol S . .	0,15—0,25	3,0—3,2	„	Kein Alkohol
Morin	1,0	3,5—3,8	„	50
Quercetin	0,5	3,5	„	50

[1] Analyst (London) **75**, 84 (1950).

[2] Analytic. Chemistry **22**, 1190 (1950).

günstigsten Anwendungsbedingungen angegeben. Die ersten 5 Farbstoffe sind visuelle Zweifarbenindicatoren, die letzten 2 visuelle Einfarben- und Fluorescenzindicatoren.

Die visuellen Indicatoren (Alizarinrot S oder Chromazurol S) haben nach einer weiteren Untersuchung von H. H. Willard und Ch. A. Horton[1] gewisse Nachteile, besonders den, daß bei der Titration größerer Fluormengen Störungen durch das halbkolloide Thoriumnitrat auftreten. Die Nachteile werden bei Anwendung fluorescierender Indicatoren vermieden, von denen sich Morin und Quercetin am besten eignen. Da reines Morin zur Zeit nicht zu haben ist, verwendeten die Verfasser Quercetin (3,3′,4′,5,7-Pentaoxyflavon). Die Fluorescenz des Thoriumquercetinkomplexes in 50%igem Äthylalkohol und Monochloracetatpuffer von p_H 3,0 hat ein breites Band zwischen 530 und 580 mμ mit einem Maximum bei etwa 575 mμ. In ausführlichen Versuchen wurden die günstigsten Bedingungen für die Durchführung der Bestimmung ermittelt. Sie sind in der folgenden Arbeitsvorschrift berücksichtigt.

Bestimmung von 0,1—2,0 mg Fluor. Man versetzt nicht mehr als 40 ml der zu prüfenden Lösung mit 1—2 Tropfen 0,05%iger Lösung von p-Nitrophenol in 50%igem Alkohol und fügt Monochloressigsäure zu, bis die gelbe Farbe des Indicators gerade verschwindet. Hierauf gibt man 5 ml Pufferlösung, 5 ml 0,02%iger Quercetinlösung in 95%igem Alkohol und so viel Alkohol zu, daß die Flüssigkeit ziemlich genau 50% davon enthält. Nun kühlt man auf 10—15° C, stellt den Rührer an und titriert mit 0,0025 m $Th(NO_3)_4$-Lösung. Man läßt die Maßflüssigkeit in kleinen Anteilen (0,05 oder 0,1 ml) zufließen und liest jedesmal den Ausschlag des Galvanometers an dem Fluorometer ab. Der Ausschlag geht zunächst immer wieder auf Null zurück. Man macht genügend Ablesungen, um eine gerade Linie ziehen zu können, gibt dann so viel Maßflüssigkeit zu, daß eine scharfe Zunahme der Ausschläge beobachtet wird, welche das Überschreiten des Äquivalenzpunktes anzeigt. Man macht wieder eine Reihe von Ablesungen. Im Schnittpunkt der erhaltenen Geraden liegt der Äquivalenzpunkt.

Für die Bestimmung von *1,0—40 mg Fluor* verfährt man ebenso, nur wird nicht gekühlt, die Alkoholkonzentration wird auf 40% gehalten und man titriert mit 0,0125 m $Th(NO_3)_4$-Lösung.

Pufferlösung: Man löst 94,5 g Monochloressigsäure und 30 g NaOH getrennt in kaltem Wasser, mischt die Lösungen und verdünnt mit Wasser auf 1 l. 4 ml Pufferlösung, mit Wasser auf 50 ml verdünnt, haben p_H 3,00 $\pm$ 0,15.

Die Analysenergebnisse stimmen bei 1,0 mg F auf $\pm$ 0,013 mg, bei 30 mg F auf $\pm$ 0,154 mg. Im allgemeinen stören dieselben Fremd-Ionen wie bei dem visuellen Alizarinrot-Verfahren. Im Gegensatz zu dem visuellen Verfahren stören aber größere ThF_4-Mengen nicht. Die fluorometrische Methode kann zur Untersuchung von Fluorkohlenwasserstoffen nach Zersetzung mit NaOH oder Na_2O_2 verwendet werden. Sie eignet sich auch zur Fluortitration in den Destillaten nach Willard-Winter.

Die *colorimetrische Methode der Fluorbestimmung mit Peroxytitansäure* von D. Monnier, R. Vaucher und P. Wenger[2] wird von Th. von Fellenberg und M. Potterat[3] zur *Fluorbestimmung im fluorierten Kochsalz* empfohlen. Die Testlösung wird im Nessler-Zylinder mit einer NaF-Lösung von bekanntem Gehalt titriert, bis der Farbton der Untersuchungslösung erreicht ist. Gegen Schluß setzt man nicht mehr als 0,01—0,02 ml der Fluoridlösung, entsprechend 0,01 bis

[1] Analytic. Chemistry **22**, 1194 (1950).
[2] Helv. Chim. Acta **31**, 929 (1948); vgl. diese Z. **129**, 419 (1949).
[3] Mitt. Lebensmittelunters. **40**, 146 (1949).

0,02 mg F auf einmal zu, rührt jedesmal gut um und beobachtet erst nach etwa 1 min, da die Bildung des Fluorkomplexes Zeit erfordert. Nach Erreichen der Farbgleichheit fügt man nochmal 0,01—0,02 ml Fluoridlösung zu, wobei die Testlösung deutlich heller werden soll als die Untersuchungslösung. Die letzte Menge wird vom Gesamtverbrauch wieder abgezogen.

Fluorbestimmung im Kochsalz. Man löst 50 g Probe in Wasser, füllt auf 250 ml auf und pipettiert 25 ml, entsprechend 5 g Einwaage in einen NESSLER-Zylinder. Ebenso verfährt man mit reinem Kochsalz zur Erlangung einer Testprobe. Beide Lösungen werden nun mit 1 ml Perhydrol und 2 ml Titanreagens[1] versetzt, gut umgerührt und mit Wasser bis zur Marke (50 ml) in den NESSLER-Zylindern verdünnt. Man titriert nun die Testlösung mit Natriumfluoridlösung (1 mg NaF/ml) aus einer in 0,01 ml geteilten Pipette oder Bürette in kleinen Portionen wie oben angegeben. Die Fehler betragen etwa 5% des Fluorwertes, bei entsprechender Übung kann man in Parallelbestimmungen auf 0—3 mg NaF je kg NaCl genaue Resultate erhalten.

D. MONNIER, R. VAUCHER und P. WENGER[1] kamen bei Überprüfung ihrer früheren Methode ebenso wie v. FELLENBERG und POTTERAT zu dem Ergebnis, daß größere Mengen Phosphat-Ionen entgegen der früheren Annahme sehr stören. Aluminium-Ionen bewirken schon in kleiner Menge, daß die durch Fluorid entfärbte Lösung wieder ihre ursprüngliche Farbe annimmt. Aluminium muß daher vor der Fluorbestimmung — durch Fällung mit Oxin in alkalischer Lösung — entfernt werden. Eisen-Ionen stören nur in größerer Menge durch ihre Eigenfarbe. Der Fehler kann ausgeschaltet werden, wenn man gegen eisenhaltige Vergleichslösung mißt. Man arbeitet wie folgt:

1. *Fluorbestimmung in Gegenwart eines großen Phosphatüberschusses.* Man mischt im 50 ml-Meßkolben 3 ml Titan-Reagens[2], 7,5 ml 1,2 n Salzsäure und 1 ml Perhydrol, versetzt mit der zu untersuchenden Probe, füllt zur Marke auf und mißt die Farbe in einer 4 cm-Küvette mit den Filtern Ilford 601 und H 503 (gemessene Extinktion = D_1). Nun gibt man 5 Tropfen gesättigter $AlCl_3$-Lösung zu, schüttelt und macht nach einigen Minuten eine zweite Messung (Extinktion = D_2). (Durch den Aluminiumzusatz wird die ursprüngliche Farbe der Titanlösung wiederhergestellt.) (D_2—D_1) ist ein Maß für das vorhandene Fluor-Ion. Zur Aufstellung der Eichkurve verwendet man NH_4F-Lösungen, denen man jeweils 100 mg PO_4''' zusetzt.

2. *Bestimmung des Fluors in natürlichen Wässern.* Diese enthalten nur sehr kleine Phosphatmengen, die nicht stören, dagegen muß Aluminium entfernt werden. Man dampft 1 l Wasser ein, nimmt den Rückstand mit 20 ml Wasser und 5 ml 1,2 n Salzsäure auf, versetzt mit 1 ml 5%iger Oxinlösung in n Essigsäure und macht mit Ammoniak alkalisch. Aus der nicht mehr als 40 ml betragenden Lösung wird Aluminiumoxinat durch zweimaliges Ausschütteln mit Chloroform (das erste Mal mit 40 ml, das zweite Mal mit 5 ml) entfernt. Man teilt die wäßrige Lösung in 2 Teile, versetzt die eine Hälfte im 50 ml-Meßkolben mit 3 ml Reagens, 7,5 ml 1,2 n Salzsäure und 1 ml Perhydrol und füllt zur Marke auf. Die zweite Hälfte wird ebenso behandelt, nur verwendet man statt 3 ml Reagens 3 ml destilliertes Wasser. Dann mißt man die Versuchslösung gegen die Blindlösung und entnimmt den Fluorgehalt aus der Eichkurve.

3. *Fluorbestimmung in Zähnen.* Nach der früher angegebenen Vorschrift[2] fallen die Resultate wegen Nichtberücksichtigung des Phosphateinflusses zu hoch aus. Um

[1] Helv. Chim. Acta **33**, 1 (1950).
[2] Vgl. diese Z. **129**, 419 (1949).

die störende Wirkung der Phosphat-Ionen auszuschalten, bringt man den Phosphatgehalt der Probe auf 100 mg PO_4''' und verwendet auch zur Aufstellung der Eichkurve Lösungen mit dem gleichen Phosphatgehalt (siehe oben). In Tabellen der Arbeit sind die Milliliter Na_2HPO_4-Lösung angegeben, die man zusetzen muß, je nachdem man das Zahninnere, das Zahnemail oder den ganzen Zahn untersucht (PO_4'''-Gehalt des Zahninneren 13,5%, des Zahnemails 17,2%, des ganzen Zahns 14,7%). Die Bestimmung selbst wird durchgeführt wie unter 1. angegeben.

H. J. Hill und Ch. A. Reynolds[1] stellten fest, daß die *farbschwächende Wirkung der Phosphat-Ionen auf Titanperoxydlösung* durch starke Salzsäuer aufgehoben wird. In Lösungen, die 10 ml 5 n Salzsäure je 100 ml Flüssigkeit enthalten, stören bis zu 15 mg PO_4''' nicht. Die Eichkurve ist zwischen 0,08 mg und 0,4 mg Fluor je 100 ml Lösung eine Gerade, außerhalb dieser Grenzen ist die Kurve gekrümmt. Das Verfahren eignet sich zur Bestimmung von 0,1—1,0 mg F in 100 ml Lösung.

Arbeitsvorschrift. Man löst 0,4—0,7 g Probe in 50—100 ml Wasser und füllt im 1 l-Meßkolben zur Marke auf. 10 ml der Lösung bringt man in einen 100 ml-Meßkolben, der 10 ml Reagenslösung, 10 ml 5 n Salzsäure, 10 ml 6%iges Wasserstoffperoxyd und etwa 50 ml Wasser enthält. Man füllt zur Marke auf, schüttelt 2—3 min und bestimmt dann die Lichtdurchlässigkeit.

Fluorbestimmung in Monofluorphosphat. Das Monofluorphosphat hydrolysiert leicht in F' und PO_4'''. In Lösungen, die weniger als 7 mg Na_2PO_3F in 100 ml der Farblösung enthalten, verläuft aber die Hydrolyse verhältnismäßig langsam. Extrapoliert man die nach bestimmten Zeiten festgestellten Fluor-Iongehalte auf die Zeit Null, so erhält man die Verunreinigung der Probe an Fluor-Ionen.

Zur Bestimmung des Gesamtfluors überträgt man 5 ml der zu untersuchenden Lösung in einen 100 ml-Meßkolben, fügt 10 ml 5 n Salzsäure zu, läßt mindestens 1 Std zur quantitativen Hydrolyse stehen, gibt dann 10 ml Titanreagens und 10 ml 6%iges H_2O_2 und verfährt weiter wie oben angegeben.

F. Richter[2] berücksichtigt bei der Fluorbestimmung mittels des *Aluminiumfarblackes von Eriochromcyanin* (Er.) die von Th. Millner[3] festgestellte Tatsache, daß von den 3 Verbindungen Al(Er), $Al(Er)_2$ und $Al(Er)_3$ die letzte Verbindung am schwächsten gefärbt ist. Man verwendet daher bei der colorimetrischen Bestimmung zweckmäßig die stärker gefärbten Verbindungen Al(Er) und $Al(Er)_2$, d. h. man arbeitet unter solchen Bedingungen, daß keinesfalls freies Er auftreten kann. Dann ergibt sich immer eine steile Kurve für die Abhängigkeit der Farbschwächung des Farblacks von der Fluorkonzentration.

Zur *Fluorbestimmung in Al- und Mg-haltigen Silicaten* (mit 8—16% F) bringt man in die erkaltete Schmelze von 8 g Soda-Boraxgemisch (19 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$ + 20 g Na_2CO_3) 1,25 g Probe und so viel MgO, daß etwa 160 mg MgO vorhanden sind. Man erhitzt etwa 5 min auf Rotglut, löst die Schmelze in heißem Wasser, verdünnt im 250 ml-Meßkolben zur Marke und bestimmt in 200 ml des Filtrates den Aluminiumgehalt als Oxinat. Aus dem Aluminiumgehalt berechnet man, wieviel $AlCl_3$-Standardlösung (0,025 mg Al/ml) zuzufügen sind, damit in 5 ml Lösung insgesamt 500 μg Al vorliegen. 5 ml des obigen Filtrats werden im 100 ml-Meßkolben mit 0,5 n Salzsäure neutralisiert, hierauf gibt man 20 ml Pufferlösung von p_H 3,8 zu (16,3 g Natriumacetat + 52,2 ml Eisessig auf 2500 ml Endvolumen), verdünnt auf etwa 80 ml, versetzt mit 10 ml 0,1%iger Eriochromcyaninlösung und ergänzt mit Wasser zur Marke. Die Vergleichslösung enthält 20 ml Pufferlösung und 10 ml Er.-Lösung

[1] Analytic. Chemistry **22**, 448 (1950).
[2] Chem. Techn. **1**, 84 (1949).
[3] Diese Z. **113**, 83 (1938).

in 100 ml. Sie wird bis gerade zum Sieden erhitzt und dann rasch abgekühlt. Nach Ablauf von 5 min photometriert man im PULFRICH-Photometer mit Filter S 53 und HQE-Lampe gegen die Vergleichslösung. Der Fluorgehalt wird einer Eichkurve entnommen, die man mit Lösungen von 0,039—0,078 g K_2SiF_6 (= 0,02—0,04 g F) und 160 mg MgO gewinnt, die genau so behandelt werden, wie die Probe. Die Genauigkeit des Verfahrens beträgt im allgemeinen etwa $\pm$ 1 μg F.

Der Verfasser bringt weitere sehr ausführliche Arbeitsvorschriften für die Fluorbestimmung in *Hartverchromungsbädern*, in *Blättern* (von durch Fluor geschädigten Pflanzen), ferner für die Fluorbestimmung nach Destillation aus überchlorsaurer Lösung[1]. Diesbezüglich sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Zur schnellen ungefähren Bestimmung des Fluorgehaltes von Trinkwasser benutzt W. E. THURN[2] folgende Arbeitsweise mit Hilfe des *Aluminium-Eriochromcyanin-farblackes.*

Erforderliche Lösungen. Pufferlösung: Man löst 50 g Ammoniumacetat und 1,0 g Ammoniumbenzoat in 100 ml Wasser und gibt 3 ml Eisessig zu. 1 ml dieser Lösung soll nach dem Verdünnen auf 20 ml p_H 5,4—5,6 besitzen. Die *Farbreagenslösung* enthält 3 Vol. 0,3%iger wäßriger Eriochromcyaninlösung, 2 Vol. Pufferlösung und 1 Vol. 0,1%iger Gummi-arabicum-Lösung. Zur Herstellung der *Stammlösung des Farblackes* mischt man 50 ml Farbreagenslösung, 50 ml Aluminiumchloridlösung (0,01 mg Al/Liter) und 5 ml Wasser, erwärmt auf 65—70° C, hält unter ständigem Rühren 10 min auf dieser Temperatur und kühlt dann ab. Die Lösung hält mindestens 4 Monate. Zum Gebrauch verdünnt man 10 ml der Stammlösung mit 90 ml Wasser und versetzt mit 10 ml Pufferlösung.

Direkte Fluorbestimmung. Ausgesprochen alkalische Lösungen macht man mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure schwach sauer und überzeugt sich, daß sich auf Zusatz von 2 ml der verdünnten Farblacklösung der p_H-Wert 5,4—5,6 einstellt. Andernfalls wird der p_H-Wert durch Zugabe von 1—2 Tropfen Pufferlösung richtiggestellt. Für Fluorgehalte zwischen 0,1 und 1,1 Teilen je Million bringt man 10 ml Probe und je 10 ml NaF-Standardlösung (0,1—1,2 Teile Fluor je Million Teile Lösung) in Colorimeterröhren (125 × 15 mm), fügt 2 ml der verdünnten Farblacklösung zu und vergleicht die Farben 10—15 min nach dem Mischen. Liegt der Fluorgehalt zwischen 1 und 6 Teilen Fluor je Million, so nimmt man nur 5 ml Probe und je 5 ml Standardlösung (1—6 Teile F je Million), versetzt mit 5 ml verdünnter Farblacklösung und vergleicht die Farben nach 10—15 min.

Man kann bei den kleineren Fluorgehalten Unterschiede von 0,05 Teilen je Million gut unterscheiden, in den stärkeren Lösungen nimmt man Abstufungen von 0,25 Teilen je Million in den Standardlösungen.

Zu hoher p_H-Wert der Probe bewirkt zu niedrige Resultate. Cl', NO_3', SO_4'' stören auch in großer Menge (750—1000 Teile je Million) nicht; Lösungen, die mehr als 0,5% Neutralsalz (NaCl, $NaNO_3$, Na_2SO_4) enthalten, verdünnt man vor der F'-Bestimmung. 106 Teile Ca oder 60—100 Teile Mg je Million veranlassen um 0,1 Teile/Million zu hohe Fluorwerte. Mit steigendem Ca-Gehalt nehmen die Fehler rasch zu. Eisen gibt schon in einer Menge von mehr als 1 Teil je Million zu hohe Resultate, Aluminium ist weniger schädlich.

Destillationsmethode. Von Wässern, die viel störende Stoffe enthalten, bringt man 100 ml in einen 300 ml fassenden KJELDAHL-Kolben, versetzt mit 10 ml destilliertem Wasser, 0,2—0,3 g Ag_2SO_4 und einigen Glaskügelchen. Dann läßt man 10 ml konzentrierte Schwefelsäure, ohne zu mischen, unter die Flüssigkeit fließen. Der Kolben wird mit doppelt durchbohrtem Stopfen verschlossen. Durch die eine

[1] Vgl. auch F. RICHTER, diese Z. **124**, 192 (1942).

[2] Analytic. Chemistry **22**, 918 (1950).

Bohrung geht ein bis fast auf den Boden reichendes Einleitungsrohr, die andere Bohrung enthält ein Rohr, das zu einem 50 cm langen Kühler führt, dessen Austrittsrohr unter Wasser in dem als Vorlage dienenden 100 ml-Meßzylinder endet. Man erhitzt mit der großen Flamme eines MEKER-Brenners in raschem Luftstrom, bis 90 ml Flüssigkeit überdestilliert sind, läßt die Luft noch einige Minuten durch den Apparat treten, spült den Kühler mit etwa 3 ml Wasser in den Meßzylinder, fügt 1—2 Tropfen konzentrierte Ammoniumcarbonatlösung zu, läßt auf Zimmertemperatur abkühlen, verdünnt nach Zusatz von 0,5 ml Pufferlösung auf 100 ml und bestimmt schließlich das Fluor wie oben angegeben. Die Destillation benötigt etwa 14 min.

Man kann auch mit kleinerer Probemenge für die Destillation auskommen und verwendet dann in einem 100 ml-KJELDAHL-Kolben 35 ml Probe, 5 ml destilliertes Wasser, 15—16 ml konzentrierte Schwefelsäure, destilliert innerhalb etwa 7,5 min 35 ml in einen 50 ml-Meßzylinder, verdünnt auf 40 ml und verfährt weiter wie angegeben.

Um genaue Werte zu erhalten, ist rasche Destillation im verhältnismäßig starken Luftstrom notwendig. Langsame Destillation liefert besonders in Proben mit mehr als 0,5 Teilen/Million Fluor zu niedrige Resultate. Silbersulfat macht die Destillation glatter, außerdem hält es H_2S zurück. Die Resultate stimmen bei der direkten Methode und der Destillationsmethode auf 0,05 Teile/Million bei kleinen Fluorgehalten, auf 0,25 Teile/Million bei größeren Fluorgehalten.

R. S. INGOLS, E. H. SHAW, W.-H. EBERHARDT und J. C. HILDEBRAND[1] versetzen die zu untersuchende Probe *(Trinkwasser)* mit *Eiser(III)-rhodanidlösung und hierauf mit $ZrOCl_2$-Lösung.* Fluor-Ion schwächt die Farbe der ersten Lösung, durch $ZrOCl_2$ wird die Farbe wiederhergestellt. Man liest die Differenz zwischen der verblaßten und der wiederhergestellten Farbe ab. Die Farben sind im Dunkel oder im roten Licht 4 Std beständig. Die Messungen erfolgen bei 490 mμ im Absorptionsmaximum der Eisenrhodanidlösung. Die Empfindlichkeit der Methode hängt sehr vom p_H-Wert, von der SCN'- und Fe'''-Konzentration und von anwesenden SO_4''-Ionen ab. Auf Grund eingehender Versuche wurden folgende günstigste Arbeitsbedingungen ermittelt:

Lösungen. Ammoniumeisenalaunlösung enthält 0,15 mg Fe im ml. Das Salz wird in 0,01 n $HClO_4$-Lösung gelöst. NH_4SCN-Lösung enthält 10 mg SCN'-Ion im Milliliter. Die Lösung wird mit NH_3-Lösung auf p_H 7,5—8,0 gebracht.

Man füllt in 2 Flaschen (1 und 2) je 100 ml der klaren Wasserprobe, versetzt mit 1 ml n Perchlorsäure und mißt den p_H-Wert mit der Glaselektrode. Er soll 2,0 betragen und nach Zusatz von Eisen- und Rhodanidlösung 1,9. Die p_H-Werte sollen innerhalb 0,05 Einheiten übereinstimmen. Man versetzt nun mit je 1 ml Eisen- und Rhodanidlösung und gibt nach gutem Durchmischen in Flasche 1 1,0 ml 0,3%ige $ZrOCl_2$-Lösung und in Flasche 2 1,0 ml destilliertes Wasser. In eine dritte Flasche, welche 101 ml destilliertes Wasser enthält, gibt man je 1 ml n Perchlorsäure-, Eisen- und Rhodanidlösung. Die Lösungen werden unter Verwendung eines Blaufilters mit der maximalen Durchlässigkeit bei 460—490 mμ photometriert. Die Differenz in der Farbe der ersten zwei Flaschen ist durch die Fluor-Ionen verursacht, die Differenz zwischen den Flaschen 3 und 1 rührt von anderen Ionen, hauptsächlich von Sulfat-Ionen her. Der Fluorgehalt wird einem Nomogramm oder Diagramm entnommen, die in der Originalarbeit abgebildet sind, die man aber am besten mit dem verwendeten Instrument selbst herstellt. Arbeitet man bei p_H 1,7 statt bei 1,9, so ist die Empfindlichkeit der Methode bedeutend herabgesetzt. Das Verfahren kann dann zur Bestimmung größerer Fluoridmengen dienen.

[1] Analytic. Chemistry **22**, 799 (1950).

S. Lacroix und M. Labalade[1] beschreiben ein Verfahren, das auf der *Messung der Farbschwächung des Eisen(III)-sulfosalicylsäurekomplexes* durch Fluor-Ion beruht. Nach einer ausführlichen Behandlung der theoretischen Grundlagen der Methode wird der Einfluß der störenden Ionen untersucht und schließlich eine allgemein gültige Arbeitsvorschrift gegeben.

Reagens: Man löst einerseits 9,53 g Sulfosalicylsäure in Wasser zu 1 l, andererseits 40,00 g $Fe(NO_3)_3$ in 450 ml n Perchlorsäure und verdünnt mit Wasser ebenfalls zu 1 l. 75 ml der Eisenlösung werden zum Gebrauch mit Wasser nochmals zu 1 l verdünnt. Das Reagens wird erhalten, indem man 100 ml der verdünnten Eisenlösung mit 40 ml der Sulfosalicylsäurelösung mischt, 6,85 ml n Natronlauge zufügt und das Ganze auf 250 ml verdünnt. Das Reagens ist 10 Tage haltbar.

Zur Untersuchung von *Aluminiumfluorid, Kryolith oder Flußspat* schließt man eine etwa 170 mg Fluor entsprechende Menge mit 5 g NaOH im Silbertiegel auf und füllt die Lösung der Schmelze im 100 ml-Meßkolben zur Marke auf. 10 ml der Lösung werden mit 40 ml konzentrierter Phosphorsäure versetzt und in üblicher Weise im Wasserdampfstrom bei 200° ± 5° C destilliert. (Die hohe Destillationstemperatur ist nach den Versuchen der Verfasser notwendig, damit H_2SiF_6 quantitativ überdestilliert. Bei der Destillation aus schwefel- oder perchlorsaurer Lösung wird die Temperatur nicht erreicht.) Das Destillat wird in 0,1 n Natronlauge aufgefangen. Man hält die Vorlage-Flüssigkeit, wenn notwendig, durch erneute Zusätze von NaOH gegen Phenolphthalein alkalisch. Im ganzen werden ungefähr 200 ml Destillat gesammelt, die man im Meßkolben auf 250 ml ergänzt. 25 ml dieser Lösung werden mit 0,1 n Perchlorsäure neutralisiert und zu einem Gemisch von 50 ml Pufferlösung von p_H 2,85—2,90 (18,90 g Monochloressigsäure + 100 ml n Natronlauge im Liter) und 10 ml Reagens zugefügt. Man füllt im 100 ml-Meßkolben zur Marke auf, liest die Temperatur auf ± 1° C genau ab und mißt die Durchlässigkeit bei 520 mμ. Die Eichkurve wird bei der gleichen Temperatur aufgestellt.

Das Verfahren liefert auf ± 0,3% stimmende Werte. Flüchtige Säuren und Ionen, welche flüchtige Fluorverbindungen bilden, stören. Kleine Mengen SiO_2 stören nicht. Das Beersche Gesetz wird nicht erfüllt. A. Kurtenacker.

Zur *spektrophotometrischen* bzw. *colorimetrischen Bestimmung von Fluor-Ion* läßt sich nach Clara Bergamini[2] dessen *bleichende Wirkung auf Molybdänblau* verwenden, das durch Reduktion aus Phosphor-, Arsen- oder Silicomolybdänsäure hergestellt wird. Bei dem aus Phosphor- und Arsenmolybdänsäure entstandenen Molybdänblau liegt das Maximum der Absorption bei 4500 Å, bei dem aus Silicomolybdänsäure erzeugten in breiterem Band zwischen 4500 und 5000 Å. In Silicomolybdänblaulösung haben z. B. 1,9 mg Fluor-Ion gleich stark bleichende Wirkung wie 3,75 mg beim Arsenmolybdänblau oder 8,55 mg beim Phosphormolybdänblau. Da also die maskierende Wirkung des Fluor-Ions beim Silicomolybdänblau weitaus am stärksten ist, erscheint letztere Verbindung für diese Art der Fluorbestimmung besonders geeignet. Das Verhalten der Lösungen gehorcht in weiten Grenzen dem Beerschen Gesetz. A. Eichler.

Zur Bestimmung von Silicofluorid in Flußsäure oder löslichen Fluoriden versetzt man die Probe nach A. Jewsbury[3] mit Borsäure, wodurch Fluor gebunden und Kieselsäure frei wird. Die Kieselsäure wird dann als Silicomolybdat colorimetrisch bestimmt. Zur Aufnahme der Eichkurve verwendet man Natriumsilicatlösungen, die 0,7 mg SiO_2 im ml enthalten, verdünnt passende Mengen davon (0,2—4,0 ml) mit ungefähr 40 ml Wasser von 25—35° C und versetzt mit 2 g Borsäure, 2 ml 5 n

[1] Analytica Chimica Acta **4**, 68 (1950).
[2] Analytica Chimica Acta **4**, 153 (1950).
[3] Analyst (London) **75**, 256 (1950).

Salpetersäure und 5 ml 10%iger Ammoniummolybdatlösung. Nach 10 min Stehen bei 25—35° C mißt man die Lichtabsorption.

Zu untersuchende Proben, die nicht mehr enthalten als 0,4 g HF, 0,7 g NH_4F oder 0,8 g NaF löst man in einem Silberbecher in etwa 60 ml Wasser, versetzt mit 4 g Borsäure, erwärmt zur Auflösung, verdünnt im Meßkolben bei 25—35° C auf 100 ml, entnimmt 50 ml, versetzt diese mit 2 ml 5 n Salpetersäure und 5 ml 10%iger Ammoniummolybdatlösung und mißt nach 5 min. In Zusatzversuchen mit Kieselsäure wurden gut stimmende Werte erhalten. Es lassen sich etwa 0,02—0,8% SiO_2 in NH_4F oder NaF oder bis zu 0,06% SiO_2 in Flußsäure bestimmen.

In gefärbten Fluoriden (NiF_2, CoF_2) entfernt man das farbige Kation durch Schütteln der wäßrigen Lösung im Silberbecher mit einem Harzaustauscher (z. B. 10 g Amberlit 1 R 100 H), Filtrieren nach ½ Std, Auswaschen mit Wasser und Verdünnen des farblosen Filtrates auf 100 ml. 50 ml dieser Lösung werden wie oben weiterbehandelt.

Zur Silicofluoridbestimmung in Magnesiumfluorid schmelzt man 0,5 g Probe mit 5 g NaOH, nimmt die Schmelze mit Wasser auf, neutralisiert mit 5 n Schwefelsäure und verfährt weiter wie oben. Der SiO_2-Gehalt des Natriumhydroxyds ist in einer Leerprobe zu bestimmen. Ein Hauptnachteil der Methode ist, daß der SiO_2-Gehalt des Natriumhydroxyds (Leerwert) meist größer ist als der der Probe.

Phosphat-Ion stört die SiO_2-Bestimmung.

Zur quantitativen Bestimmung von Bor und Fluor nebeneinander leitet man nach D. J. Rjabtschikow und W. W. Danilowa[1] die bei 140° C aus Schwefelsäure abdestillierte Borfluoridlösung 3—5mal über Wofatit, der wie üblich mit Salzsäure (1:5) aktiviert und dann mit Wasser säurefrei gewaschen wurde. Bor^{3+} wird quantitativ aufgenommen, Fluor geht als HF ins Filtrat. Die Filtrationsgeschwindigkeit beträgt 50 ml/Stunde. Bor wird dann mit 2%iger Salzsäure eluiert, die Lösung wird mit Soda neutralisiert, eingedampft, der Rückstand in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und Bor mit Karmin colorimetrisch bestimmt. 0,02 mg B_2O_3 in 25 ml können noch bestimmt werden. Oxydationsmittel und Fluor stören, Chlor stört nicht. Zur Fluorbestimmung in dem zuerst erhaltenen Filtrat läßt man dieses durch eine mit 4%iger Sodalösung aktivierte Anionenaustauschersäule fließen, eluiert mit 4%iger Sodalösung und bestimmt Fluor colorimetrisch mit Zirkon-Alizarinlack.

Mineralien, in denen Bor und Fluor zu bestimmen sind (z. B. Turmalin) werden mit Soda aufgeschlossen, die Lösung der Schmelze wird nach Zugabe von 25 ml konzentrierter Schwefelsäure destilliert. Weiter verfährt man wie angegeben.

A. Kurtenacker.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Einen Apparat zur Bestimmung des Sauerstoffs in Metallen beschreibt W. A. Baker[2]. Der Apparat ist eine Abänderung der von der *British Non-Ferrous Metals Research Association*[3] angegebenen Vorrichtung. Die zu untersuchende Probe wird in einem geschlossenen System mit Wasserstoff erhitzt, der mit dem in der Probe vorhandenen Sauerstoff Wasser bildet. Das Verfahren hat sich für Kupfer, Blei, Zinn und ihre Legierungen als brauchbar erwiesen. Flüchtige Stoffe, wie Phosphor oder Zink in Kupferlegierungen stören.

[1] J. analyt. Chem. (russ.) **5**, 28 (1950); durch Chem. Zbl. **1950** II, 448.

[2] Metallurgia, Manchr. **40**, 188 (1949).

[3] Int. Inst. Metals **65**, 345 (1939).

Der verwendete Apparat ist in Abb. 1 schematisch wiedergegeben. Die Reduktion der Proben erfolgt in dem durch den mit Platinwiderstandsofen 1 geheizten unteren Teil des Quarzglasrohres 2 (25 mm lichte Weite, etwa 40 cm Länge). Man evakuiert den Apparat durch C auf 0,001 mm Quecksilberdruck, füllt dann durch passende Hahnstellungen Wasserstoff in den Behälter 4, schließt Hahn B, evakuiert den Rest des Apparates wieder, läßt Wasserstoff aus 4 in den Apparat strömen bis das Quecksilber-Manometer etwa 30—50 mm Druck anzeigt, dann schließt man die Hähne A und B und evakuiert wieder. Inzwischen hat man den unteren Teil des Quarzglasrohres 2 auf die erforderliche Temperatur

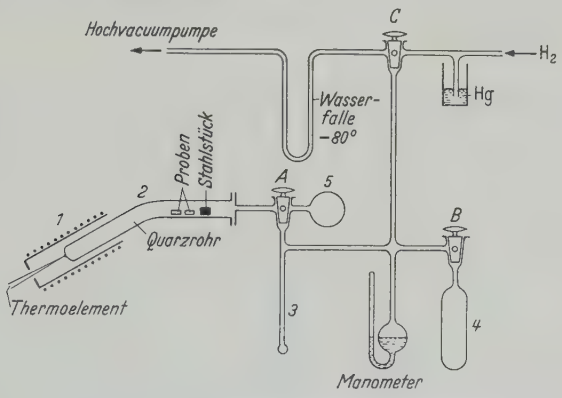


Abb. 1. Apparat zur Sauerstoff-Bestimmung in Metallen nach BAKER.

angeheizt (für Blei und Bleilegierungen auf etwa 600° C für Kupfer und Kupferlegierungen auf 1100—1150° C). Mittels eines Magneten und des in der Abbildung bezeichneten Stahlstückes schiebt man eine Probe aus dem horizontalen Teil der Quarzglasröhre in den Reaktionsraum, öffnet Hahn A und setzt das Erhitzen etwa 30 min lang fort. Der entwickelte Wasserdampf wird in dem auf — 80° C gekühlten Rohr 3 kondensiert. Dann schließt man Hahn A, evakuiert durch Hahn C, schließt diesen wieder, entfernt die Kältemischung von Rohr 3, das Wasser verdampft und der Dampfdruck wird an dem Manometer mit Kathetometer auf 0,05 mm genau abgelesen. Der Apparatteil zwischen den Hähnen A, B und C ist vorher geeicht worden, aus dem abgelesenen Druck kann daher die Menge Wasser berechnet werden. Bei einem Volumen von etwa 44 ml des Apparat.-Teils zwischen A, B und C entspricht 1 mm Hg etwa 0,00004 g Sauerstoff. Die Einwaage soll so gewählt werden, daß der gemessene Druck etwa 5—10 mm Hg, am besten 4—7 mm Hg beträgt, was einer Genauigkeit der Sauerstoffbestimmung von etwa $\pm$ 4% des vorhandenen Wertes entspricht. Die Glaskugel 5, die vorher evakuiert wird, dient als zusätzliches Volumen, wenn der Dampfdruck des Wassers den höchstzulässigen Wert von 10 mm überschritten haben sollte. Die Metallproben sollen blanke Oberfläche haben, sie werden am besten mit einem scharfen Messer zugeschnitten. Sie überziehen sich mit einer Oxydhaut, die etwa 0,0001% Sauerstoff entspricht. A. KURTENACKER.

Zur Bestimmung des Schwefels in Metallen und Legierungen empfiehlt C. L. LUKE[1] eine Modifikation seiner früher[2] angegebenen Methode zur Bestimmung

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1369 (1949).

[2] C. L. LUKE: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **15**, 602 (1943); **17**, 298 (1945).

des Sulfatschwefels. Die zu untersuchende Metallprobe (0,1—1 g) wird in einem Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure gelöst, der Überschuß an Salpetersäure wird durch Zugabe von Ameisensäure zerstört. Dann fügt man 15 ml eines Gemisches von 4 Vol. Jodwasserstoffsäure (D 1,70) und 1 Vol. 50%iger unterphosphoriger Säure zu, treibt den entstandenen Schwefelwasserstoff im Stickstoffstrom in vorgelegte Ammoniaklösung, versetzt dann das Destillat mit Bleicitratlösung und mißt die Lichtdurchlässigkeit des gebildeten Bleisulfidsols bei 370 mμ. Mit Kaliumsulfatlösungen von bekanntem Gehalt wird unter gleichen Bedingungen eine Eichkurve aufgestellt, der der Schwefelgehalt zu entnehmen ist. In der Originalarbeit ist das Verfahren sehr genau beschrieben, außerdem sind besondere Arbeitsvorschriften für die Untersuchung von Blei-, Silberlegierungen sowie von Se-, Ge-, Mo-haltigen Legierungen angegeben. U. Feldmann.

Bei einer vereinfachten Methode zur Bestimmung von Zinn, Blei, Kupfer, Eisen, Aluminium und Cadmium in metallischem Zink macht F. Bertram[1] davon Gebrauch, daß Zink infolge seines stärker elektropositiven Charakters beim Lösen in verdünnter Salzsäure zuerst gelöst wird und somit dessen Hauptmenge auf einfache Weise beseitigt werden kann.

Zur *Durchführung der Analyse* löst man 30 g Späne in verdünnter Salzsäure (2 Vol konz. Säure, 1 Vol Wasser). Man gibt 3mal 50 ml Säure zu und achtet darauf, daß die Reaktion nicht zu stürmisch verläuft und stets ein kleiner Rest der Legierung zurückbleibt. Man filtriert durch ein gehärtetes Filter und prüft durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak und Natriumsulfidlösung, ob sich außer weißem Zinksulfid kein Niederschlag bildet. Wenn hierbei noch ein anderes Sulfid ausfällt, muß die Analyse neu begonnen werden. Den auf dem Filter befindlichen Metallschwamm löst man mit verdünnter Salpetersäure (700 ml konz. Salpetersäure und 300 ml Wasser) vom Filter und dampft die Lösung bis zur sirupösen Konsistenz ein. Nach Verdünnen mit Wasser und Aufkochen fällt *Metazinnsäure* quantitativ aus. Das Filtrat davon wird mit 10 ml konz. Schwefelsäure abgeraucht und das *Blei* wie üblich unter Zusatz von Alkohol abgeschieden. Aus dem eingeengten Filtrat vom Bleisulfat scheidet man *Kupfer* elektrolytisch ab. *Eisen* und *Aluminium* werden aus dem Elektrat nach Zusatz von 20 g Ammoniumchlorid und 5 min langem Kochen mit Ammoniak gefällt und in üblicher Weise als Summe bestimmt und dann getrennt. Das Filtrat der Eisen-Aluminiumfällung versetzt man mit 2%iger Natriumsulfidlösung, bis kein gelbes *Cadmiumsulfid* mehr ausfällt. Noch vorhandenes Zink fällt hier mit aus. Nach $\frac{1}{2}$stdg Absitzenlassen filtriert man und wäscht mit natriumsulfidhaltigem Wasser aus. Den Niederschlag löst man in warmer 15%iger Schwefelsäure vom Filter, wobei das Natriumsulfid mit Schwefelsäure Schwefelwasserstoff bildet. Durch diesen wird das Cadmium wieder als Sulfid gefällt, während Zink gelöst bleibt. Das Cadmiumsulfid wird in Salpetersäure gelöst, wie üblich in das Sulfat übergeführt und als solches gewogen. A. Eichler.

Als Reagens für die spektralphotometrische Bestimmung von Kupfer in Aluminiumlegierungen gibt L. H. Williams[2] dem Tetraäthylenpentamin[3] den Vorzug vor dem zu empfindlichen Diäthyldithiocarbamat und der zu unempfindlichen Reaktion mit NH_3. Ein weiterer Vorteil des Tetraäthylpentamins besteht darin, daß unter den beschriebenen Bedingungen Störungen durch andere Ionen nicht auftreten. Der absolute Fehler wird mit 0,04% bei einem Cu-Gehalt von 1—4,5% angegeben. Andere Amine erwiesen sich als wenig guter geeignet.

[1] Z. Metallkunde **41**, 213 (1950).

[2] Analyst (Lond.) **75**, 425 (1950).

[3] Tetraäthylenpentamin ist als Reagens zum Nachweis von Kupfer von T. B. Crumpler, Analytic. Chemistry **19**, 325 (1947) vorgeschlagen worden.

Reagenslösung: Eine 2 Vol%ige Lösung von Tetraäthylenpentamin in Wasser wird auf 60—70° mit A-Kohle erhitzt und nach dem Abkühlen filtriert. — *Methode:* 0,2 g der Legierung werden mit 5 ml Säuremischung [1 Teil Salzsäure (D1,16) und 1 Teil Salpetersäure (1,42)] in Lösung gebracht. Man wäscht die Wände des Becherglases mit etwas Wasser und kocht 3—4 min. Zu der dann auf 10—15 ml verdünnten, abgekühlten Lösung gibt man nacheinander unter gründlicher Mischung je 10 ml 20%ige Weinsäure-Lösung, konz. NH_4OH (D 0,880) und Reagenslösung. Man filtriert durch ein Filter mittlerer Dichte, wäscht mit kaltem Wasser und füllt auf 100 ml auf. Für die Extinktionsmessung wurde vom Autor ein „Spekker-Absorptiometer" mit Chance-Filter Nr. 13 und Ilford-Filter Nr. 608 benutzt. Die Durchführung einer Blindbestimmung mit den Reagenzien wird empfohlen. — Bei einem Cu-Gehalt von 5—10% reduziert man die Einwaage auf 0,1 g.

H. Mesech.

Zur Schnellbestimmung der Legierungsbestandteile und Verunreinigungen in Leichtmetallen empfiehlt J. Navarro[1] folgende Methoden: 1. *Kupfer* in größeren Mengen wird durch Schnellelektrolyse, in kleinen Mengen photometrisch mit Diaethyldithiocarbamat bestimmt. 2. *Mangan* wird nach Procter-Smith als Permanganat mit arseniger Säure titriert. 3. *Magnesium* wird nach einem Vorschlag von M. Tournaire[2] aus weinsäurehaltiger Lösung in Gegenwart von Kaliumcyanid ohne vorherige Abtrennung von Kupfer, Eisen, Mangan, Nickel usw. als Magnesiumammoniumphosphat gefällt; der Niederschlag wird in 0,2 n Schwefelsäure gelöst und die Lösung zu einem p_H-Wert von 4,33 gegen Bromkresolgrün mit 0,2 n Natronlauge zurücktitriert. Die dabei erhaltenen Resultate fallen etwas zu hoch aus. Das Kaliumcyanid kann durch das ungefährlichere Kaliumeisen(III)-cyanid ersetzt werden, doch muß dann, um Mitfallen von Mangan zu verhüten, der Weinsäure- (oder Citronensäure-)Zusatz erhöht werden. 4. *Eisen* wird in kupferfreien Legierungen mit Titan(III)-chlorid titriert. Kupferhaltige Legierungen löst man in Schwefelsäure, wobei Kupfer zum größten Teil ungelöst bleibt, und titriert dann mit 0,033 n Kaliumpermanganat. Besonders empfohlen wird die photometrische Bestimmung als Eisen(II)-o-phenanthrolinverbindung in folgender Ausführungsform, welche sich an bekannte Arbeitsweisen[3] anlehnt: 0,5 g Legierung löst man in 10 ml 1:1 verdünnter Salzsäure, erhält 5 min im Sieden, filtriert, kühlt ab und füllt im Meßkolben auf 250 ml auf. 10 ml dieser Lösung versetzt man in einem 100 ml-Meßkolben mit 10 ml Acetatpufferlösung, 2 ml 10%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung und 5 ml 0,25%iger o-Phenanthrolinlösung, füllt zur Marke auf und mischt. Die Pufferlösung besteht aus 28 g Natriumacetat, 12 ml Eisessig und 100 ml Wasser. 5. Für *Silicium* kann außer den gravimetrischen Methoden auch die photometrische durch Überführung aus Alkaliorthosilikat in Silikomolybdänsäure und Reduktion mit Zinn(II)-chlorid zu Molybdänblau angewendet werden. 6. *Blei* wird elektrolytisch-gravimetrisch oder jodometrisch als Chromat bestimmt. Für die photometrische Bestimmung muß erst die Mehrzahl der anderen Legierungsbestandteile beseitigt werden. 7. *Zink* scheidet der Verfasser, wenn es als Verunreinigung in geringen Mengen vorliegt, im ätzalkalischen Filtrat als Zink-Quecksilberthiocyanat ab. Ist es in größerer Menge vorhanden, dann löst man die Legierung in cyanidhaltiger Lauge, fällt mit Dinatriumsulfid und bestimmt das Zink endlich potentiometrisch. Der Elektrolyt muß stark gerührt werden; Eisen wird mit Phosphorsäure oder Fluorid

[1] Rev. Métall. **46**, 8 (1949).

[2] Annal. Chim. analyt. **1945**, 9.

[3] Charlot et Bézier: Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale. S. 320 (1945).

komplex gebunden. Wegen der geringen Stabilität der entstandenen Komplexverbindungen darf nicht erwärmt werden. Durch Zusatz von etwas Kaliumeisen(III)-cyanid wird der Potentialsprung deutlicher. *Nickel* wird photometrisch mit Dimethylglyoxim in ammoniakalischer Lösung unter Verwendung von Jod als Oxydationsmittel bestimmt. Mit Ammoniak ausfallende Metalle werden durch Citronensäure in Lösung gehalten. *Chrom* bestimmt man photometrisch als Dichromat-Ion in saurer Lösung, *Titan* ebenfalls photometrisch als Pertitansäure. A. Eichler.

Zur Mikrobestimmung von Blei in *Weißmetallen, leichtschmelzenden Legierungen* und *zinnfreien Kupferlegierungen* machen Ch. C. Miller und L. R. Currie[1] Gebrauch von einer makrogravimetrischen Methode von Mahr und Ohle[2], welche auf der Abscheidung als Bleinitrat-Thioharnstoffkomplex und Überführung in Bleichromat als Wägungsform beruht. Die Zersetzlichkeit des Thioharnstoffs erfordert, zusätzlich zur Umstellung auf die Mikromethodik, gewisse Änderungen jenes Verfahrens, die aus der folgenden Arbeitsvorschrift zu entnehmen sind.

Bleibestimmung: Man verdünnt die 0,2—5 mg $Pb(NO_3)_2$ enthaltende Lösung in einem kleinen Reagensglas auf 1,5 ml. Die Lösung soll jetzt 2 n an HNO_3 sein. Man fällt unter Umschütteln mit 0,2 g Thioharnstoff. Unter gelegentlichem kräftigem Rühren wird ½ Std auf —5° gekühlt. Man trennt dann den Niederschlag von der auf 0° gehaltenen Lösung durch Zentrifugieren, saugt durch ein Porzellan-Filterstäbchen und wäscht den Niederschlag mit 0,5 ml 2 n HNO_3, die mit Thioharnstoff gesättigt und auf — 5° gekühlt ist. Man löst in 1,5 ml heißem Wasser, macht die Lösung durch Zugabe von Salpetersäure 2 n an Säure, versetzt mit etwas Thioharnstoff und verfährt wie oben, wäscht aber 3mal mit je 0,5 ml Waschflüssigkeit. Man löst den Niederschlag wieder auf, macht mit 0,5 ml 15 n NH_4OH alkalisch, sättigt mit H_2S, kühlt, trennt die Fällung wie vorher ab und wäscht 2mal mit 0,25 ml gesättigter H_2S-Lösung. Das Sulfid wird durch Erhitzen mit 1,5 ml siedender 5 n Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft. Den Rückstand nimmt man mit 1 ml 7 n HNO_3 auf, verdampft zur Trockne und löst schließlich in 0,25 ml heißer 20%iger Ammoniumacetat-Lösung. Man überführt die Lösung mit einem Porzellanfilterstäbchen in einen 5 ml Becher, der vorher zusammen mit einem Glasfritten-Filterstäbchen gewogen wurde, wäscht 2mal mit 0,25 ml heißem Wasser, 1mal mit 0,1 ml der Ammoniumacetat-Lösung und 2mal mit 0,25 ml heißem Wasser nach. Bei kleinen Bleimengen (0,2 mg) dampft man das Volumen auf weniger als die Hälfte ein, macht die Lösung 0,25—0,7 n an Essigsäure und fällt bei Siedehitze tropfenweise mit 0,5%iger $K_2Cr_2O_7$-Lösung (1,5 ml für 5 mg Pb; 0,1 ml für 0,2 mg Pb). Man digeriert die Fällung 10 min bei 90°, kühlt und filtriert nach 1 Std, wäscht je nach Menge des Niederschlages 1 mal mit 0,5 ml, 5mal mit 0,25 ml bzw. 1mal mit 0,3 ml, 3mal mit 0,25 ml heißem Wasser und trocknet bei 140°. — *Bleibestimmung in Legierungen.* Von *Weißmetallen* und dgl. löst man 5 mg in 0,2 ml 5 n Salzsäure und der Mindestmenge von 7 n Salpetersäure, setzt 1 ml Wasser hinzu und macht mit der Salpetersäure 2 n an dieser Säure. Man verfährt dann, wie beschrieben, muß aber bei den Leichtflußlegierungen beide $Pb(NO_3)_2$-Thioharnstoff-Niederschläge 3mal waschen. — *Bei Kupferlegierungen* (die wenig oder kein Sn enthalten), muß Cu vorher elektrolytisch abgetrennt werden. Man löst 5—10 mg in 0,2 ml 7 n HNO_3, gibt 2,5 ml Wasser hinzu und verkocht die salpetrige Säure, versetzt mit 0,1 ml 10%iger Harnstofflösung und elektrolysiert 10 min bei 2,5 V. Man entfernt und spült die Elektroden. Die Lösung verdampft man zur Trockne und nimmt den Rückstand mit 0,2 ml 5 n Salzsäure

[1] Analyst (Lond.) **75**, 467 (1950).
[2] Z. anorg. u. allg. Chem. **234**, 224 (1937).

auf. Die geringe am Anodendraht niedergeschlagene Bleimenge löst man in verdünnter HNO_3 und etwas H_2O_2 und vereinigt beide Lösungen im Reagensglas. Das Gesamtvolumen soll 1,6 ml betragen und 2 n an HNO_3 sein. Die $Pb(NO_3)_2$-Thioharnstoff-Fällung wird nur 1 mal durchgeführt. — Der vorwiegend negative maximale Fehler betrug etwa 20 μg. Von 1 mg Pb konnten in 1,5 ml Lösung bis zu 1 mg Cu bzw. 3 mg Bi abgetrennt werden. H. Mesech.

In Gegenwart von Zinn, z. B. in Bronzen, läßt sich Blei nach der vorstehenden Mikromethode nicht direkt bestimmen. Ch. C. Miller und L. Currie[1] trennen deshalb zunächst das Blei von Zinn durch elektrolytische Abscheidung als PbO_2 aus salpetersaurer-fluorwasserstoffhaltiger Lösung nach dem Verfahren von L. W. McCay[2]. 0,2—1 mg Blei kann noch von 5—10 mg Cu und 1 mg Sn abgetrennt werden. Die Mikro-Elektrolysenapparatur besteht aus einer Platintiegel-Anode und einer Drahtnetzkathode, die korbartig ausgebildet ist. Dadurch soll die PbO_2-Abscheidung auf den Boden des Tiegels konzentriert werden. Zur Erhöhung der Haftfestigkeit ist der Tiegel durch kurze Behandlung mit Königswasser angeätzt. — *PbO_2-Abscheidung:* In dem Platintiegel löst man 5 oder 10 mg Bronze in 4 Tropfen Wasser, 3 Tropfen konz. HNO_3 und 2 Tropfen 40%iger H_2F_2. Man verdampft zur Trockne und löst wieder in 2,5 ml einer Lösung, die bei Gegenwart von 1 mg Pb 1,5 n an HNO_3 und 1 n an H_2F_2 ist. Für 0,2 mg Pb reduziert man die Konzentration beider Säuren auf 0,5 n. Ist etwas Sb zugegen, oxydiert man mit 1 Tropfen 0,5%iger $K_2Cr_2O_7$-Lösung, dann versetzt man mit 5 mg Harnstoff und beginnt die Elektrolyse unter mäßigem Rühren. Nach 1—2 min steigert man die Spannung auf 2,5 $\pm$ 0,05 V. Nach 30 min entfernt man den Rührer, saugt den Elektrolyten ab und gibt gleichzeitig Wasser zu, bis das Milliamperemeter 0 anzeigt. — *Bestimmung als PbO_2 (a) oder $PbCrO_4$ (b):* a) Der Elektrolysiertiegel wird 10 min bei 230° getrocknet und nach Abkühlung mit einem Tiegel als Gegengewicht gewogen. — b) Das PbO_2 wird in 0,5 ml heißer 7 n HNO_3 und 0,05 m 3%igem H_2O_2 gelöst und in ein vorher mit einem Glasfritten-Filterstäbchen gewogenes 5 ml Becherglas übergeführt. Den Tiegel wäscht man zunächst 1 mal mit 0,25 ml 7 n HNO_3 und 0,05 ml 3%igem H_2O_2 und dann 5 mal mit 0,25 ml heißem Wasser nach, trocknet und wägt. Die Lösung im Becherglas dampft man zur Trockne, löst den Rückstand in 1,5 ml 2%iger Ammoniumacetat-Lösung und 0,1 ml 7 n Essigsäure und behandelt weiter nach oben angegebener Arbeitsvorschrift. Bei 1 mg Pb-Einwaage betrug der positive maximale Fehler 36 μg, wenn als PbO_2, 12 μg, wenn als $PbCrO_4$ ausgewogen wurde. Bei der Bestimmung als PbO_2 stört Bi stark. H. Mesech.

Tüpfelreaktionen für die Feststellung von Legierungsbestandteilen in Kupferlegierungen geben B. S. Evans und D. G. Higgs[3] an. Die Arbeitsweise ist ähnlich wie bei der entsprechenden Untersuchung von Stahl[4]. Nachstehend eine gekürzte Wiedergabe der Durchführungsvorschriften:

Mangan: Man bringt 3 Tropfen Salpetersäure (1,20) auf die Metalloberfläche, läßt 5 min stehen, überträgt auf eine Tüpfelplatte und fügt hier etwas Natriumbismutat zu. An der Violettfärbung ist noch 0,1% Mn zu erkennen. Über 15% Mn veranlassen MnO_2·aq-Abscheidung.

Zink: Man bringt 1 Tropfen Salpetersäure (1,42) auf die Metalloberfläche, überträgt nach beendeter starker Reaktion auf ein Uhrglas, fällt hier Kupfer mit

[1] Analyst (Lond.) **75**, 471 (1950).

[2] Vgl. L. W. McCay, J. Amer. Chem. Soc. **36**, 2375 (1914); vgl. diese Z. **56**, 323 (1917).

[3] Analyst (London) **75**, 191 (1950).

[4] Vgl. diese Z. **129**, 279, (1950).

3 Tropfen 20%iger Natronlauge, filtriert durch ein Filterstäbchen auf ein Filtrierpapier, läßt durch ein daraufgelegtes Papier 20%ige NH_4NO_3-Lösung durchsickern, entfernt das Papier wieder, läßt 5—10 min stehen und fügt dann 4 Tropfen 1,5%ige alkoholische Lösung von Diphenylcarbazon zu. Die Behandlung mit NH_4NO_3-Papier und Zugabe von Diphenylcarbazonlösung werden eventuell wiederholt. Nach dem Trocknen des Papieres erkennt man 3% Zn an tiefvioletter Färbung, 1% Zn an orangerotem Fleck mit violettem Rand. Für den Nachweis noch kleinerer Zn-Mengen wird eine besondere Arbeitsweise angegeben.

Zinn: 1 Tropfen eines Gemisches von Salpetersäure (1,42) und Weinsäurelösung (50%ig) wird auf das zu prüfende Metall gebracht, nach 5 min fügt man 2 Tropfen 20%ige KJ-Lösung, hierauf 6 Tropfen mit Salzsäure angesäuerter $K_3Fe(CN)_6$-Lösung zu, überträgt auf ein Filterpapier und prüft hier mit 4 Tropfen einer Mischung von 2 Vol. 0,5%iger acetonischer Lösung von Toluyl-3,4-Dithiol und 1 Vol. 0,5%iger acetonischer Lösung von Thioglykolsäure. In 5 min entsteht ein gelber Ring, bei mehr als 1% Sn in Rot übergehend.

Eisen: Man läßt 2 Tropfen Salpetersäure auf das Metall einwirken, überträgt auf eine Tüpfelplatte und fügt einen Überschuß von alkalischer 10%iger KCN-Lösung. Es entsteht brauner $Fe(OH)_3$-Niederschlag. In Anwesenheit von Mangan (das auch ausfällt), prüft man nach dem Ansäuern auf Filterpapier mit NH_4SCN.

Blei: Man tüpfelt mit Salpeter-Weinsäure, gibt 2 Tropfen 5%iger Na_2CrO_4-Lösung zu und überträgt Tropfen für Tropfen auf ein Filterpapier. In der Mitte des Tropfens erscheint ein gelber Niederschlag, wenn wenigstens 0,15% Pb zugegen ist.

Silicium: Man bringt ein Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure (1,42) und 1 Vol. Phosphorsäure (1,75) auf das Metall, verdünnt nach 5 min, überträgt samt Niederschlag auf ein Uhrglas, gibt je 4 Tropfen gesättigte NH_4NO_3-Lösung und 0,5%ige Lösung von Rhodamin B zu, läßt 5 min stehen, überträgt Tropfen für Tropfen auf ein Filterpapier und wäscht hier mit HCl-saurer 5%iger NH_4Cl-Lösung. Kieselsäure zeigt einen tief magentafarbenen Adsorptionsniederschlag. Kobalt stört.

Nickel: Man bringt 1 Tropfen Brom-Salzsäure auf das Metall, setzt dann 2 Tropfen ammoniakalische 10%ige $(NH_4)_2HPO_4$-Lösung zu und schließlich 4 bis 5 Tropfen gesättigter alkoholischer Dimethylglyoximlösung. 0,5% Ni geben noch roten Niederschlag, durch Übertragung auf Filterpapier sind noch 0,08% Ni zu erkennen.

Aluminium-Nachweis vgl.[1]. *Beryllium* gibt die gleiche Reaktion wie Aluminium, kann aber spezifisch nachgewiesen werden, wenn man Aluminium durch Zugabe von Citrat maskiert.

Arsen: Mit 4 Tropfen einer Mischung von 1 Vol. Salpetersäure (1,20) + 1 Vol. 10%iger $K_3Fe(CN)_2$-Lösung scheidet sich As sehr rasch auf dem Metall als grauer Niederschlag ab, der schwer zu entfernen ist. Die Reaktion ist für Arsen spezifisch. In Zweifelsfällen erfolgt zusätzliche Prüfung mittels der Gutzeitschen Probe.

Cadmium: Man läßt 2 Tropfen Salpetersäure (1,20) auf das Metall einwirken, überträgt nach 3 min auf eine Tüpfelplatte, macht mit NaOH alkalisch, gibt 5—6 Tropfen 20%ige KCN-Lösung zu und nach klarer Auflösung 1 Tropfen gesättigter alkoholischer Lösung von Dinitrodiphenylcarbazid und 4—5 Tropfen Formalinlösung. Cd gibt tief grüne oder grünblaue Farbe, die rasch in grüngelbe Lösung und blauen Niederschlag übergeht.

Kobalt: Man ätzt mit 1 Tropfen Brom-Salzsäure an, überträgt auf ein Uhrglas, fügt 0,1 g NaH_2PO_2 (fest), dann 0,1 g NH_4SCN (fest) zu, läßt auf Filterpapier auftropfen und wäscht mit Äthylalkohol. Blaufärbung ist bei größeren Kobaltmengen schon jetzt, bei kleineren Mengen (bis 0,2%) nach Zusatz einiger Tropfen Isopropylalkohol zu sehen.

[1] Vgl. diese Z. **129**, 279, (1950).

Chrom: Man bringt 2 Tropfen Salpetersäure (1,20) auf die Oberfläche des Metalls, zieht die Flüssigkeit nach der Hauptreaktion mit einer Capillare ab, und ersetzt durch 2 Tropfen Schwefelsäure (1 + 3). Es scheidet sich $CuSO_4 . 5H_2O$ ab, die Flüssigkeit wird auf ein Uhrglas übertragen, mit Bromwasser versetzt und mit NaOH alkalisch gemacht. Der Nachweis geschieht schließlich auf einem mit einem Gemisch von 1 Vol. 1%iger Diphenylcarbazidlösung in Glycerin und 1 Vol. Schwefelsäure (1 + 3) getränkten Filterpapier, auf das die zu untersuchende Lösung durch ein aufgelegtes Filterpapier übertragen wird[1]. Violettfärbung zeigt Chrom an.

Phosphor: Auf die Metalloberfläche kommen 1 Krystall $(NH_4)_2S_2O_8$ und 2 Tropfen verdünnte NH_3-Lösung, nach 5 min 4—5 Tropfen 10%ige KCN-Lösung bis zur Auflösung des Kupfers. Man überträgt auf ein Uhrglas, säuert mit Salpetersäure an, läßt nach Zugabe von etwas $(NH_4)_2S_2O_8$ einige Minuten stehen, gibt 1 Tropfen 10%ige $(NH_4)_2MoO_4$-Lösung zu, läßt 10 min stehen, überträgt tropfenweise auf ein Filterpapier, wäscht mit etwas verdünnter Salpetersäure und gibt hierauf 2—3 Tropfen 5%iger $SnCl_2$-Lösung in 10%iger Salzsäure zu. Blaufärbung zeigt Phosphor an. Größere Mengen Silicium stören, außerdem stört Arsen, das aber im allgemeinen auf der Kupferoberfläche festhaftend abgeschieden wird und dort bleibt. A. Kurtenacker.

Zur Analyse von Zinnbronzen veröffentlicht J. W. Price[2] einfach auszuführende Bestimmungsmethoden aller normalerweise in Frage kommenden Legierungsbestandteile und Verunreinigungen.

Kupfer wird nach bekannten Methoden elektrolytisch gleichzeitig mit Blei, oder volumetrisch nach dem Jodid-Thiosulfatverfahren bestimmt. Bei genauen Analysen muß die beim Lösen in Salpetersäure entstehende Metazinnsäure auf Kupfer geprüft werden. Wenn alle anderen Legierungsbestandteile und Beimengungen bekannt sind, kann der Kupfergehalt aus der Differenz ermittelt werden.

Zinn wird in Legierungen mit einem Gehalt bis zu etwa 1% Zinn durch Lösen in verdünnter oder konzentrierter Salpetersäure abgeschieden. Beim Lösen in verdünnter Säure muß zur vollständigen Abscheidung zur Trockene verdampft werden. In konzentrierter Säure scheidet sich von vornherein alles Zinn ab, doch ist der Niederschlag bei höherem Phosphorgehalt durch Phosphorsäure verunreinigt. Ein Gehalt von mehr als 0,25% Eisen verursacht bei beiden Methoden Unvollständigkeit der Fällung; Antimon wird zum Teil mit abgeschieden. Für genaueste Bestimmungen empfiehlt der Verfasser die gravimetrische Bestimmung nach Fällung mit Tannin oder die volumetrische Bestimmung mit Jod oder Kaliumjodat. Die Legierung wird mit Königswasser in Lösung gebracht, Eisen(III)-chlorid oder -nitrat zugesetzt, mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag in Salzsäure gelöst. Bei Gehalten von über 5% Blei wird dessen Hauptmenge vor der Hydroxydfällung durch Schwefelsäure abgeschieden. Zur Titration wird die etwa 100 mg Zinn enthaltende Lösung mit Nickeldraht unter bekannten Vorsichtsmaßregeln reduziert. Zur *gravimetrischen* Bestimmung[3] wird der 50—100 mg Zinn enthaltende Eisen-Zinnhydroxydniederschlag in 20 ml 1 : 1 verdünnter Salzsäure, denen 3 g Ammoniumoxalat zugesetzt sind, gelöst, das Filter mit heißem Wasser ausgewaschen. Nach Zusatz von 1 g Tannin und Verdünnen auf 250 ml bringt man zum Sieden, macht schwach ammoniakalisch, filtriert und wäscht zweimal mit 1% Ammoniumnitrat enthaltendem Wasser aus. Der Niederschlag

[1] Vgl. diese Z. **129**, 281 (1949).
[2] Metallurgia, Manchr. **42**, 263 (1950).
[3] Holness, H. und Schoeller, W. R.: Analyst **71**, 70, 217 (1946).

wird im Fällungsgefäß nochmals mit 50 ml 1%iger Ammoniumnitratlösung digeriert, durch das gleiche Filter filtriert, dreimal ausgewaschen, verascht und als Zinn(IV)-oxyd zur Wägung gebracht. Bei Gegenwart von mehr als 10 mg ist vor der Zinnfällung eine basische Acetattrennung vorzunehmen. Antimon würde mit Tannin ebenfalls ausfallen und muß zuvor (durch Kochen mit Nickelpulver etwa) abgetrennt werden.

Phosphor kann außer auf colorimetrischem Wege auch in bekannter Weise alkalimetrisch als Ammoniumphosphormolybdat bestimmt werden. Kieselsäure wird mit Fluorwasserstoffsäure gebunden. Die Probe, die etwa 5 mg Phosphor enthalten soll, wird in einer Mischung von 3 Teilen Salpetersäure, 1 Teil Salzsäure und 3 Teilen Wasser gelöst, bei Gegenwart von >0,05% Silicium mit 3 ml Fluorwasserstoffsäure versetzt und zum Sieden erhitzt. Man oxydiert kochend mit Kaliumpermanganatlösung, löst ausgeschiedenen Braunstein mit Salzsäure, fällt in bekannter Weise als Ammoniumphosphormolybdat, löst den ausgewaschenen Niederschlag in überschüssiger 0,1 n Lauge und titriert den Säureüberschuß mit 0,1 n Salpetersäure gegen Phenolphthalein als Indicator zurück.

Blei in Mengen von 1—5% wird nach Abfiltrieren der Metazinnsäure aus der zunächst neutralisierten, dann mit 5% Essigsäure versetzten Lösung als Chromat gefällt. Der mit heißer 5%iger Essigsäure und mit heißem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird im Fällungsgefäß mit 25 ml einer Mischung von 100 ml Phosphorsäure und 180 ml Schwefelsäure im Liter behandelt, die Lösung mit 5 g Ammoniumchlorid, 100 ml Wasser und einem Überschuß an Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung versetzt und der Fe(II)-Überschuß mit 0,05 n Kaliumdichromatlösung zurücktitriert. — Liegen mehr als 5% Blei vor, dann raucht man das Filtrat vom Metazinnsäureniederschlag mit Schwefelsäure ab und bringt als Sulfat zur Wägung.

Zur *Zink*bestimmung ist eine vorherige Abtrennung der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe erforderlich. Nach einem von W. Hoffmann und G. B. Thackray[1] vorgeschlagenen Verfahren lassen sich Zinn, Kupfer und Blei aus der salpetersauren Lösung der Legierung gleichzeitig abscheiden.

Je nach dem Zinkgehalt löst man 0,5—2 g der Probe in 10 ml konz. Salpetersäure, verjagt die Stickoxyde, gibt 3 ml konz. Schwefelsäure zu und verdünnt auf 100 ml. Dann macht man eben ammoniakalisch und säuert mit Schwefelsäure wieder ganz schwach an. Man setzt 2 g Kaliumthiocyanat und 2 g Natriumsulfit zu, erhitzt nahe zum Sieden, filtriert durch ein mitteldichtes Filter und wäscht mit heißem Wasser gut aus. Das abgekühlte Filtrat versetzt man mit 30 ml einer Lösung von 27 g Quecksilber(II)-chlorid und 35 g Ammoniumthiocyanat im Liter, rührt um und läßt je nach dem Zinkgehalt 3—20 Std absitzen. Den auf einem schnell laufenden Filter gesammelten Niederschlag wäscht man mit 1%iger Quecksilber(II)-thiocyanatlösung aus und bringt ihn samt Filter in einen 250 ml-Kolben. Nach Zusatz von 35 ml Salzsäure, 10 ml Wasser und 5 ml Chloroform titriert man mit einer gegen Zinklösung eingestellten Kaliumjodatlösung (19,65 bzw. 3,929 g/l, von denen 1 ml 1 mg bzw. 0,2 mg Zink entsprechen sollen). Nach jedem Zusatz der Maßflüssigkeit wird geschüttelt; die Titration wird fortgesetzt, bis die rote Farbe der Chloroformschicht verschwindet.

Nickel kann nach den üblichen Methoden colorimetrisch oder wie im folgenden beschrieben, volumetrisch, bestimmt werden.

Je nach dem Nickelgehalt löst man 0,5—5 g der Legierung in möglichst wenig konz. Salpetersäure, dampft nahezu zur Trockene und verdünnt auf 200 ml. Nach Zusatz von 25 ml 10%iger Natriumhypophosphitlösung für je 1 g Probe

[1] Analyst **66**, 321 (1941).

erhitzt man 3 min zum Sieden, gibt 1 g in etwas Wasser gelöstes Natriumsulfat zu und läßt abkühlen. Man filtriert durch ein mit Filterschleim versehenes Filter und wäscht mit kaltem Wasser aus. Das Filtrat versetzt man mit 10 ml 50%iger Citronensäure, neutralisiert mit Ammoniak und säuert mit Essigsäure wieder an. Den durch darauffolgende Dimethylglyoximfällung erhaltenen, mit heißem Wasser ausgewaschenen Niederschlag löst man in Salpetersäure, kocht 2 min und dampft auf ein kleines Volumen ein. Man kühlt ab, macht eben ammoniakalisch, setzt 2 Tropfen 10%ige Kaliumjodidlösung zu und titriert mit eingestellter Cyanidlösung, bis die weiße Trübung verschwindet und durch 1 Tropfen Cyanidlösung eine klare Lösung entsteht. Die Cyanidlösung enthält 13,5 g Kaliumcyanid, 5 g Natriumhydroxyd und 0,5 g Silbernitrat im Liter; sie wird gegen eine Lösung eingestellt, von der 1 ml 3 mg Nickel enthält.

An *Verunreinigungen* kommen in Frage Aluminium, Antimon, Arsen, Wismut, Eisen, Mangan, Silicium, Schwefel und Sauerstoff.

Aluminium wird im allgemeinen nach Entfernung der störenden Elemente in schwach salzsaurer Lösung als Phosphat gefällt. Ist weniger als etwa 0,01% vorhanden, so empfiehlt sich eine colorimetrische Methode. Die Entfernung störender Elemente an der Quecksilberkathode wird empfohlen.

Antimon wird zusammen mit der Metazinnsäure abgeschieden und mit Kaliumbromat bestimmt. 5 g Legierung werden in 50 ml 1 : 1 verdünnter Salpeterersäure gelöst; bei einem Zinngehalt von weniger als 5% wird derselbe durch Zusatz von reinem Zinn auf diese Menge ergänzt. Der wie üblich filtrierte und ausgewaschene Niederschlag wird samt dem Filter mit 20 ml konz. Schwefelsäure und 10 ml Salpetersäure erhitzt, wobei unter Umständen erneut Salpetersäure zugegeben werden muß, bis eine klare Lösung entstanden ist. Man kühlt ab, setzt 1 g kryst. Natriumthiosulfat zu und erhitzt, bis Sulfide wieder gelöst und der Schwefel entfernt ist. Nach Abkühlen setzt man 100 ml Wasser und 5 ml Salzsäure zu und titriert bei 80° mit Kaliumbromat gegen Methylorange. Für je 1 mg Arsen sind 1,6 mg Antimon abzuziehen.

Arsen wird aus der Lösung von 5 g Probe in 200 ml 1 : 3 verdünnter Salzsäure, 30 g kryst. Eisen(III)-chlorid und 15 g Kaliumbromid abdestilliert und im Destillat bei 80° mit 0,02 n Kaliumbromatlösung gegen Methylorange titriert. Ein blinder Versuch muß ausgeführt werden.

Wismut läßt sich am einfachsten colorimetrisch nach der Jodidmethode von H. R. Fitter[1] bestimmen.

Für die *Eisenbestimmung*, die natürlich auch auf colorimetrischem Wege ausgeführt werden kann, teilt der Verfasser zwei volumetrische Verfahren mit. Beim Titan(III)-chloridverfahren werden 2 g Probe in Königswasser gelöst, mit Schwefelsäure abgeraucht und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das vom Schwefelwasserstoff befreite Filtrat wird titrierend mit Kaliumpermanganat oxydiert und nach Zusatz von 10 ml 10%iger Ammoniumthiocyanatlösung bis zum Verschwinden der Rotfärbung mit 0,02 n Titan(III)-chloridlösung titriert. Beim Dichromatverfahren werden 5 g in 1 : 1 verdünnter Salpetersäure gelöst, der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen und samt Filter mit 15 ml Salpetersäure und 10 ml Perchlorsäure bis zum Entweichen von Perchlorsäuredämpfen erhitzt. Nach dem Abkühlen setzt man 10 ml Bromwasserstoffsäure zu und raucht zur Entfernung des Zinns ab. Nötigenfalls setzt man nochmals 10 ml Bromwasserstoffsäure zu, bis man eine klare Lösung erhält. Man entfernt größere Mengen Blei (mehr als 2%) als $PbSO_4$, fällt das Eisen mit Ammoniak, filtriert, wäscht mit heißem Wasser, löst den Niederschlag in 20 ml heißer, 1 : 1 verdünnter Salzsäure,

[1] Analyst **63**, 107 (1938).

behandelt wie üblich mit $SnCl_2$-$HgCl_2$-Lösung und titriert nach Zusatz von 10 ml 1 : 3 verdünnter Phosphorsäure und 2 Tropfen 0,2%iger Diphenylaminsulfonatlösung mit 0,02 n Kaliumdichromatlösung.

Mangan wird bei Mengen bis herab zu 0,03% in bekannter Weise mit Natriumarsenit aus einer Einwaage von 2 g, die man in 30 ml einer Mischung von 100 ml Schwefelsäure, 125 ml Phosphorsäure und 250 ml Salpetersäure im Liter löst, bestimmt. Kleinere Mengen fällt man aus der Lösung einer Einwaage von 5 g mit alkalischer Hypobromitlösung, oxydiert zu Permanganat und bestimmt dessen Menge colorimetrisch.

Silicium wird nach Lösen von 5 g Probe in 10 ml Salzsäure und 20 ml Salpetersäure durch Abrauchen mit 40 ml 60%iger Perchlorsäure (oder Schwefelsäure) und 30 ml Bromwasserstoffsäure abgeschieden. Eine zweite Abscheidung erübrigt sich bei Bronzen.

Zur Bestimmung des *Schwefels* kann außer den üblichen Methoden auch das für die Stahlanalyse ausgearbeitete, einfachere und schnellere Entwicklungsverfahren nach H. Leysaht[1] benützt werden.

Sauerstoff wird allgemein am besten durch Reduktion mit Wasserstoff bestimmt; größere Mengen Phosphor oder Zink erfordern hierbei besondere Maßnahmen. Ist kein Zink zugegen, so liefert ein einfacheres Verfahren ebenfalls brauchbare Ergebnisse. Es geht davon aus, daß der Sauerstoff von vorhandenem Zinn als krystallines, in verdünnten Säuren unlösliches Zinn(IV)-oxyd gebunden wird. 100 g Probe werden, möglichst als ganzes Metallstück, in einem 1 l-Becherglas in einer Mischung von 300 ml Wasser, 300 ml Salpetersäure und 100 ml Salzsäure unter Erwärmen gelöst. Man verdünnt auf 1 l, läßt absitzen, dekantiert die überstehende Lösung und sammelt den Niederschlag auf einem dichten Filter. Er wird mit heißer 5%iger Salzsäure ausgewaschen und als Zinn(IV)-oxyd zur Wägung gebracht. Der Niederschlag kann durch Kieselsäure verunreinigt sein. Für genaue Bestimmungen wird er durch Schmelzen mit Natriumhydroxyd aufgeschlossen und das Zinn in der Schmelze nach einer der bekannten Methoden bestimmt. A. Eichler.

Über die amperometrische Bestimmung einiger Bestandteile von galvanischen Bädern berichten N. G. Čovnyk, N. N. Kuz'mina, A. N. Galkina und B. Ja. Stavik[2]. *Zur Bestimmung von Nickel* werden 5 ml Elektrolytlösung mit 150 ml Wasser verdünnt und nach Zugabe von 1—1,5 g KCl mit 0,1 molarer $K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung bei 1,60 V titriert. Die Abnahme des Diffusionsstromes verläuft vor dem Äquivalenzpunkt schneller als bei Ferricyanidüberschuß. Diese Erscheinung ist auf die verschiedene Valenz von Nickel- und Ferricyanidionen und auf die Bildung der Komplexverbindung $Ni_3[Fe(CN)_2]_2$ zurückzuführen. — *Die amperometrische Bestimmung von Kupfer* in schwefelsaurem Elektrolyt erfolgt wie bei Nickel. Der Elektrolyt wird bei der Verdünnung mit Alkali neutralisiert. Bei Cyanidelektrolyten wird der Komplex vorher zerstört. Die Titration von Kupfer kann auch ohne äußere Spannung durchgeführt werden, es werden jedoch genauere Ergebnisse bei 0,6—1,2 V erzielt. Bei Titration von Kupfer mit $K_4[Fe(CN)_6]$ ist die Genauigkeit geringer, für technische Analysen noch ausreichend. Hierbei muß die Kaliumsalzkonzentration 1,5 g-Äquivalent/l und die Säurekonzentration 1 g-Äquivalent/l betragen. — *Zur Bestimmung von Zink* werden 10 ml 0,1 n $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung mit Wasser bis 100 ml verdünnt und nach Zugabe von 3—5 g Kalium- oder Ammoniumsulfat und 1—2 ml konz. Schwefelsäure mit 10—20fach verdünnter Zinkelektrolytlösung bei 1,30—1,40 V titriert. — *Zur Bestimmung von Sulfat-Ionen* werden

[1] Diese Z. **75**, 169 (1928).

[2] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **15**, 517 (1949).

5 ml Elektrolytlösung mit 25—30 ml Alkohol versetzt und mit Wasser bis 100 bis 150 ml verdünnt. Die Lösung wird mit 0,1 molarer Bleinitratlösung bei 1,0 bis 1,2 V angelegter Spannung titriert. A. Trofimow.

Die Analyse des Anodenschlamms, der bei der elektrolytischen Kupferraffination anfällt, behandelt R. S. Young[1] in umfassenden, in der Praxis bewährten Vorschriften. Einleitend betont er den Wert und die Notwendigkeit einer guten Probenahme, die Mischung aus einer genügend großen Zahl und Menge von Teilproben, Aufbereiten durch Brechmühle, Pulverisieren und Passieren durch ein 100 Maschensieb, anteilmäßigen Zusatz der gröberen Teilchen sowie die Herstellung eines größeren Lösungsquantums, aus dem für die Analyse jeweils 0,5—1 g entsprechende Volumanteile abgenommen werden. In dem Anodenschlamm können neben den Hauptbestandteilen Cu, Ni, Se, Pb, Ag, S auch in nennenswerten Mengen SiO_2, Sb, Te, Sn, As, Au, Fe, Pt-Metalle und in unter 1% liegenden Beträgen oder Spuren Al_2O_3, Bi, CaO, MgO, Mn, Mo, Co, Zn usw. vorhanden sein. Die Bestimmung dieser Bestandteile gehört wegen der stark wechselnden Zusammensetzung und wegen der dadurch bedingten Störungsmöglichkeiten zu den schwierigsten Aufgaben der Metallurgie. Die vom Verfasser auf Grund eigener Erfahrungen empfohlenen Einzelbestimmungsverfahren sind größtenteils gravimetrisch außerdem aber auch volumetrisch (Mn, Zn, Cu, As, Sb, Sn) und colorimetrisch (Co, Fe). Hinsichtlich der ausführlichen Einzelangaben muß auf das Original verwiesen werden. H. Zellner.

Für die Bestimmung des unlöslichen Rückstandes in öligen Brennstoffen empfiehlt B. E. Jackson[2] zur Vermeidung des lästigen Verstopfens der Filterhülse durch Wasser aus der Probe einen einfachen Glasbecher (20 mm oberer Durchmesser, 3 ml Inhalt), mit angeschmolzenem Glashaken, der in der unteren Schleife der Kühlschlange über der Filterhülse aufgehängt wird und das mit dem Benzoldampf aufgestiegene, an der Kühlschlange kondensierte Wasser auffängt (vgl. Abb. 1). Bei seiner Anwendung wird die Filterhülse mit Hilfe steifer Platin- oder Nichrom-Drähte in Ösen aufgehängt, die am Deckel des Extraktions-Erlenmeyers angelötet sind.

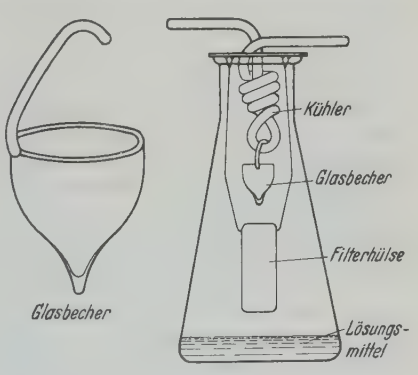


Abb. 1. Extraktionsapparat.

W. Schmieden.

Zur Bestimmung des Ölgehaltes in Erdölparaffin wird die Analysenprobe nach C. W. Layton[3] in rotgefärbtem Methyl-äthyl-keton gelöst, und nach dem Ausfrieren des Paraffins bei — 25° F (∼ — 32° C) und Filtrieren ein aliquoter Anteil des Filtrates mit einer Natriumbisulfitlösung versetzt, worauf man das darin enthaltene Öl abzentrifugiert und sein Volumen mißt. Das rasch auszuführende Verfahren eignet sich besonders zur Ermittlung niederen Ölgehaltes (unterhalb 5%), doch ist es mit Abwandlungen auch bis zu 75% hinauf mit Erfolg angewandt worden. Die erhaltenen Werte stimmen mit den nach dem offiziellen

[1] Analytica Chimica Acta **4**, 366 (1950).
[2] Analytic. Chemistry **22**, 952 (1950).
[3] Analyt. Chemistry **22**, 1168 (1950).

Verfahren erhaltenen Zahlen auf etwa 0,05% bei Gehalten von 0,3—0,7% Öl überein. Die Werte der Bisulfitmethode liegen höher.

Arbeitsvorschrift: 36 ± 0,5 g geschmolzenes Paraffin werden in einem Aluminium- oder Kupferbecher von 250 ml Inhalt eingewogen, mit 82 ± 1 g gefärbtem Methyl-äthyl-keton von + 50 bis + 70° C versetzt und dann bis zur Lösung mit einem Taupunkt-Fließpunkt-Thermometer umgerührt. Hierauf kühlt man in einem Kältebad (— 75°) unter ständigem Rühren möglichst bis zur teigartigen Konsistenz und rührt weiter, bis die Flüssigkeit — 32° C erreicht hat. Durch ein vorgekühltes Filterrohr werden etwa 15 ml Filtrat abgesaugt und daraus 5 bzw. 10 ml in eine doppelhalsige Milchrahmbestimmungsflasche abpipettiert. Nach Zugabe von 5 ml destillierten Wassers und 20 ml einer frisch filtrierten, gesättigten Natriumbisulfitlösung wird 3 min mit durchgesaugter Luft gerührt, mit Wasser soweit aufgefüllt, daß die Oberfläche sich im oberen Drittel der Teilung des Capillarhalses befindet und mit etwa 1500 Umdrehungen pro Minute 5 min lang zentrifugiert. Die Ölmenge wird dann an der Teilung auf 0,002 ml genau abgelesen.

W. Schmieden.

Eine Modifikation des Karl-Fischer-Verfahrens[1] zur Wasserbestimmung in Kohlenwasserstoffen oder Petroleumfraktionen bringen W. S. Hanna und A. B. Johnson[2], indem sie nicht die Substanz selbst, sondern deren Glykolextrakt titrieren. Dadurch werden verschiedene Nachteile des Karl-Fischer-Verfahrens beseitigt, die seine Anwendbarkeit bei der Erdöluntersuchung beeinträchtigen.

Äthylenglykol eignet sich sehr gut zur Abtrennung des Wassers aus der Analysensubstanz, weil es mit dem Fischer-Reagens vollkommen mischbar ist, mit diesem aber nicht reagiert und in trockenem Zustand eine große Affinität zu Wasser besitzt.

Zur Durchführung der Bestimmung dient ein konisch nach unten zugespitztes Titrationsgefäß, das am unteren Ende einen Ablaßhahn, am oberen 5 Öffnungen besitzt. Durch drei Öffnungen werden je eine Bürette für das Fischer-Reagens, für eine Standard-Methanol-Wasserlösung und für die Probe eingeführt. In die vierte Öffnung kommt ein Glas-Spiral-Rührer mit Quecksilberdichtung. Die fünfte Öffnung dient dem Druckausgleich. Die Büretten sind mit Dreiwegehähnen versehen, welche die Nachfüllung aus je einer gegen Feuchtigkeit geschützten Vorratsflasche gestatten. Die für die Probe betimmte Flasche faßte etwa 1—5 l. Für flüchtige Materialien wie Propan werden Metallbomben von 1—3 l Inhalt mit ähnlicher Ausrüstung verwendet. Gewöhnlich werden 200 ml entwässertes Äthylenglykol in die Probeflasche eingefüllt und durch mechanisches Schütteln die Feuchtigkeit von den Gefäßwänden entfernt. Zur Blindwertbestimmung werden Anteile von je 20 ml mit dem Fischer-Reagens titriert und die noch übrige Glykolmenge wird nach Gewicht oder Volumen festgestellt. Durch Differenzwägung des Probe-Behälters wird nun die Substanzprobe hinzugewogen; zusammen mit dem Glykol wird sie 15 min mechanisch geschüttelt. Der Glykol-Wasser-Extrakt setzt sich beim Stehen in wenigen Minuten ab. Man stellt nun die Verbindung zur Bürette her, spült das Rohr vor dem Füllen derselben mit etwas Extrakt aus und titriert dann Anteile von 10—20 ml mit dem Fischer-Reagens. Man findet

$$\% \ H_2O = \frac{(B - A) \times C \times V \times 100}{v \times W}.$$

(B = ml Fischer-Reagens, verbraucht für die Titration von v ml Äthylenglykol

[1] Angew. Chem. **48**, 394 (1935); vgl. diese Z. **105**, 287 (1936).

[2] Analytic. Chemistry **22**, 555 (1950).

nach der Extraktion; A = ml FISCHER-Reagens für die Titration von v ml Äthylenglykol vor der Extraktion; V = Gesamtvolumen des Äthylenglykols, das mit der Probe geschüttelt wurde; W = Gesamtmenge der Analysensubstanz in Gramm; v = ml Glykol bzw. Glykollösung für jede Titration. C = Wasseräquivalent des FISCHER-Reagenses (gewöhnlich etwa = 0,004 g/ml).

Bei geringen Wassergehalten verwendet man Substanzmengen bis zu etwa 4,5 l (1 Gallon). Das Verhältnis Glykol: Kohlenwasserstoff sollte nicht unter 10 ml : 100 g liegen. Für Proben mit eingedrungenem oder suspendiertem Wasser wird es herauf-, für sehr trockene Proben herabgesetzt. Unter solchen Verhältnissen sind längere Schüttelzeiten erforderlich. Die Löslichkeiten verschiedener Kohlenwasserstoffe in Glykol werden angegeben. Volumenkorrekturen für Toluol (4%) und Benzol (7%) sind erforderlich. In Gegenwart von Verbindungen wie Schwefelwasserstoff, Mercaptane, Ketone usw. ist die Methode nicht anwendbar. Nach den Ergebnissen besonderer Versuche erfaßt eine einmalige Extraktion mit Glykol zum mindesten mehr als 90% (98%) des vorhandenen Wassers. W. SCHMIEDEN.

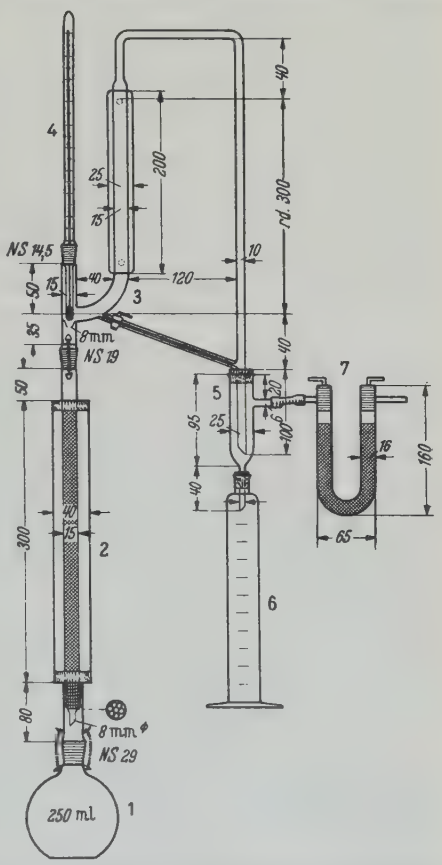


Abb. 1. Apparat zur Siedeanalyse von Extraktionsbenzin nach H. PARDUN.

Für die Siedeanalyse von Extraktionsbenzin entwickelte H. PARDUN[1] im Anschluß an Veröffentlichungen von GG. R. SCHULTZE, H. STAGE und F. STAGE[2] eine Apparatur, welche die niedrig siedenden Bestandteile neben einer starken Mittelfraktion zwischen 60 und 80° zu ermitteln gestattet, was bei der ENGLER- oder A.S.T.M.-Methode nicht der Fall ist. Erreicht wird etwa die Genauigkeit einer Kolonne nach H. GROSSE-OETRINGHAUS[3] bei ungefähr der halben Zeitdauer. Die Apparatur ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die Kolonne ist durch ein lose aufgeschobenes Glasrohr isoliert und enthält im unteren Teil ein gerolltes Nickeldrahtnetz, darüber eine 300 mm hohe Schicht von „Braunschweiger Wendeln", d. h. 4 mm langen Drahtspiralen aus V2A-Stahl. Ein abgeänderter Dephlegmator nach

[1] Fette u. Seifen **52**, 402 (1950).

[2] GG. R. SCHULTZE und H. STAGE, VDJ-Forschungsheft (1944); F. STAGE, Angew. Chem. B **18**, 175, 215, 247 (1947).

[3] H. MACURA, H. GROSSE-OESTRINGHAUS, Öl, Kohle, Erdöl, Teer **14**, 59 (1939); H. GROSSE-OESTRINGHAUS, Erdöl u. Kohle **1**, 273 (1948).

von Weber kondensiert die Dämpfe, und das Kondensat wird mittels eines Capillarhahnes von 2 mm lichter Weite in Destillat und Rückfluß geteilt. Zwei Kerben in der Kückenbohrung ermöglichen Feineinstellung der Tropfgeschwindigkeit. Unverdichtete Anteile werden in einem U-Rohr mittels Aktivkohle „Supersorbon IV" gebunden. Die Schliffe werden mit einem benzinunlöslichen Schmiermittel abgedichtet, („Kapsenberg-Schmiere"), für dessen Herstellung ein Rezept auf Basis Glycerin und Stärke angegeben wird. Als Treibmittel für die höchstsiedenden Anteile werden an Stelle des zur Zeit nicht erhältlichen Tetralins je 100 ml Benzin 50 ml eines Destillationsrückstandes zugesetzt, der aus Testbenzin abgetrennt wurde. Nach Zugabe von Siedesteinen wird im automatisch regulierten Ölbad zum gelinden Sieden erhitzt, und man stellt bei geschlossenem Ablaufhahn des Dephlegmators den Rückfluß derart ein, daß die Kondensationszone 2—4 cm in den Rückflußkühler hineinragt. Die allmählich sinkende Thermometeranzeige wird bei der Temperatur des Siedebeginns konstant, und nun öffnet man den Ablaufhahn bis zu einem Durchfluß von 1 Tropfen/3 sec. Die Temperaturen werden von ml zu ml abgelesen. Von 60—80° destilliert man mit 1 Tropfen pro sec, über 80° wieder mit 1 Tropfen/3 sec. Mit 100 ml Destillat ist die Destillation beendet. Von Beginn an müssen dem Destillat folgende Korrekturwerte zugezählt werden: a) der Inhalt der Capillare des Dephlegmators; b) die auf das Volumen umgerechnete Menge des im Kohlenrohr absorbierten Benzins. Für die Praxis genügt es oft, die von 5 zu 5° übergehenden Destillatmengen zu bestimmen. W. Schmieden.

Für die Bestimmung von Chlor und Brom in Motorenbenzin entwickelten B. Pecherer, C. M. Gambrill und G. W. Wilcox[1] ein Verfahren, das auf der Zersetzung der organischen Halogenverbindung mit Dinatriumbiphenyl, Überführen des entstandenen Halogen-Ions in die wäßrige Phase und Titration mit 0,1 n $AgNO_3$-Lösung beruht. Die Halogenwerte werden auf $\pm$ 2% genau gefunden. Die geringen Reste anorganischen Bestandteilen, die in den wäßrigen Auszug übergehen, müssen vor der Titration mit Silbernitratlösung wegoxydiert werden. Hierfür eignet sich Ammoniumpersulfat, wenn als Lösungsmittel für Dinatriumbiphenyl Äthylenglykoldimethyläther verwendet wurde. Bei dem ebenfalls angewandten Lösungsmittel Tetraäthylenglykoldimethyläther dient Natriumperoxyd als Oxydationsmittel.

Reagenzien: Äthylenglykoldimethyläther (I) bzw. Tetraäthylenglykoldimethyläther (II) werden zur Befreiung von störenden Stoffen mit Dinatriumbiphenyl stehen gelassen, dann wird I über eine kurze Fraktionierungskolonne zwischen 83° und 84° abdestilliert, II destilliert man bei 10 mm Druck.

Lösung von Dinatriumbiphenyl in Äthylenglykoldimethyläther: Man bringt 200 ml des Äthers und 77 g Biphenyl in einen 1 l-Dreihalsrundkolben, der mit einem Einleitungsrohr für Stickstoff, einem abgedichteten Rührer und einem lose aufgesetzten Kork versehen ist. Man leitet Stickstoff durch und fügt unter Rühren 12 g Natrium in groben Stücken zu. Unter Grünfärbung bildet sich Dinatriumbiphenyl, in etwa 2 Std ist das Natrium vollständig gelöst. Die Lösung die im Dunkeln etwa 2 Wochen haltbar ist, soll in bezug auf das aktive Natrium mindestens 0,5 normal sein. (Gehaltsbestimmung durch Titration mit einer Lösung von 46 g absolutem Alkohol in Benzol zu 1 l.)

Für die Lösung von Dinatriumbiphenyl in Tetraäthylenglykoldimethyläther verwendet man 100 ml des Äthers, 77 g Biphenyl und 9 g Natrium, ebenfalls in N_2-Atmosphäre. Nach Auflösung des Natriums erwärmt man auf 70° C, rührt 1 Std lang, fügt dann noch 100 ml des Äthers zu, kühlt auf Raumtemperatur und bestimmt den Gehalt an aktivem Natrium wie angegeben.

[1] Analytic. Chemistry **22**, 311 (1950).

Arbeitsgang: 50 ml Benzol, 25 ml Dinatriumbiphenylreagens und 100 ml des zu untersuchenden Benzins werden in einem 250 ml-Schütteltrichter nach SQUIBB 20—30 sec kräftig geschüttelt. Die Farbe der Kohlenwasserstoffphase kann von grau bis tiefgrün variieren, je nach der Löslichkeit des Reagenses in Benzin und der Menge Halogen in der Probe. Eine graue Suspension nach dem Schütteln zeigt eine ungenügende Menge Reagens an. Dann muß mehr Reagens zugefügt werden bis eine bleibende grüne Farbe erreicht ist. Die Mischung bleibt 15 bis 30 min stehen; dann wird das Reagens mit Wasser zersetzt. (Merkmal: Verschwinden der grünen Farbe.) Man schüttelt so lange bis kein Gas mehr entweicht, läßt die Schichten sich trennen und läßt die Wasserschicht in ein 400 ml-Becherglas ab. Man wäscht mit 10 ml Wasser nach und spült dabei die Wände des Trichters ab. Das Wasser kommt ebenfalls in das Becherglas. Dann schüttelt man einmal mit 10 ml Wasser und 1 ml verdünnter Salpetersäure und noch 2mal mit Wasser kräftig durch. Die vereinigten wäßrigen Auszüge werden auf etwa 25 ml eingedampft, gekühlt und mit verdünnter Salpetersäure mit Methylorange als Indicator angesäuert. Die Lösung wird durch ein feinporiges Filter mit Papierbrei filtriert und in einem 600 ml-Becherglas aufgefangen. Wenn das Dinatriumbiphenyl in Äthylenglykoldimethyläther gelöst war, werden 2 g Natriumhydroxyd und 2 g Ammoniumpersulfat zugefügt. Weil eins der Zersetzungsprodukte des Persulfats Schwefelsäure ist, muß man mit Methylorange öfter die Alkalität während des Eindampfens prüfen. Eine hellgelbe Färbung genügt. Die 2 g NaOH genügen für gewöhnlich, sonst muß mehr zugefügt werden, wenn die Lösung sauer wird. Sobald der Bodenkörper gelöst ist, dampft man die Lösung auf ungefähr 50 ml ein und fügt 10 ml 10%ige Natriumarsenitlösung zu. Das Erhitzen wird noch 10 min fortgesetzt, dann wird gekühlt und der Halogengehalt durch potentiometrische Titration mit 0,1 n Silbernitratlösung unter Benutzung von Silber-Silberchloridelektroden festgestellt. Wenn Tetraäthylenglykoldimethyläther als Lösungsmittel verwendet wurde, fügt man statt NaOH und $(NH_4)_2S_2O_8$ 5 g Na_2O_2 zu und verfährt dann wie oben. Mit allen Reagenzien sollte ein Blindversuch gemacht werden und der gefundene Wert von der Gesamtmenge des gebrauchten Silbernitrats abgezogen werden. Für Brombestimmungen kann der Blindwert gewöhnlich unberücksichtigt bleiben, wenn das Halogen potentiometrisch bestimmt wird. Das Bromid wird ja zuerst titriert und der Blindwert ist gewöhnlich Chlorid oder anderes Ion, welches erst bei einem Potential titriert wird, das nach dem Bromidendpunkt erreicht wird. Die störenden Substanzen, die aus manchen Benzinen extrahiert werden, addieren sich zu dem Chlortitrationswert selbst nach der Oxydation mit Ammoniumpersulfat und zwecks größter Genauigkeit sollte eine Blindwertbestimmung auch mit dem Benzin gemacht werden.

Die Methode ist auch anwendbar zur Bestimmung von kohlenstoffgebundenem Brom und Chlor in anderen organischen Verbindungen, die keine Äthylenhalogenide sind. K.-H. LICHTENBERGER.

Über die spektrophotometrische Bestimmung der aromatischen C_6-C_8-Kohlenwasserstoffe in Spaltbenzinen berichtet Js. M. VARŠOVSKY[1]. Die Untersuchungen wurden mit dem Quarzspektrographen von Zeiß in Ultraviolettlicht durchgeführt. Die Spaltbreite betrug 0,03 mm. Die Spektren wurden auf einer 13 × 18 cm großen orthochromatischen Platte bei einer Belichtungsdauer von 60 sec aufgenommen. Als Küvetten dienten Röhrchen mit Quarzfensterchen. Die Stärke der Lösungsschicht wurde zwischen 0 und 50 mm variiert. Die erhaltenen Spektren wurden mit einem photoelektrischen Mikrophotometer photometriert. Zur Untersuchung

[1] Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **31**, 1476 (1949) [Russisch].

gelangten 16 Gemische von Benzinfraktionen mit verschiedenem Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die Standardgemische wurden durch Einwägen hergestellt. Die untersuchten Lösungen wurden mit Äthylalkohol verdünnt. Die Absorptionsspektren der alkoholischen Analysen und -Standardlösungen wurden auf einer Platte bei gleicher Belichtungsdauer aufgenommen. Die Benzol- und Toluolkonzentration in den Lösungen betrug 0,01 Mol/L. Als charakteristische Bänder für Benzol wurden die Bänder mit Maxima bei 2611 und 2547 Å gewählt, für Toluol das Band mit dem Maximum bei 2690 Å. Die relativen Fehler bei der Bestimmung von Aromaten nehmen mit steigendem Aromatengehalt im Gemisch zu und betragen für Benzol 0—26%, für Toluol 3—33%, für Äthylbenzol 12—22%, für o-Xylol 15—30%, für m-Xylol 13—27%, für p-Xylol 11—19%. Die Methode der kombinierten Lichtdispersion ermöglicht die gleichzeitige Bestimmung von Alkenen, Cyklanen und Alkanen in der zu untersuchenden Fraktion, hingegen gestattet die Bestimmung der Absorptionsspektren in ultravioletten Gebiet bei kürzerer Versuchsdauer nur die Bestimmung von aromatischen Kohlenwasserstoffen und ist kompliziert bei gleichzeitiger Anwesenheit von mehreren Aromaten im Gemisch.

Die angeführte Methode ist für technische Analysen bei einem Gehalt von 2—40% Aromaten noch anwendbar. A. Trofimow.

Eine Methode zur spektrophotometrischen Bestimmung von Schmiermitteln beschreiben G. L. Clark, M. H. Mueller und T. W. Culmer[1]. Die photometrischen Kurven wurden mit einem Cenco-Sheard-Instrument aufgenommen für einen Wellenlängenbereich von 320—620 mμ. 4 verschiedene Schmiermittel, in Chloroform gelöst, wurden nach wechselnder Beanspruchung untersucht. Es zeigte sich ein enger Zusammenhang zwischen optischem Verhalten und physikalischen und chemischen Eigenschaften. So kann mit photometrischen Methoden schnell der Zustand eines Schmiermittels nach Gebrauch abgeschätzt werden. Mit der Dauer der Beanspruchung tritt eine Verschiebung nach längeren Wellenlängen und Ausrundung des Absorptionsmaximums ein. Die Übereinstimmung mit anderen Analysenverfahren ist gut. U. Feldmann.

Die jodometrische Bestimmung der Säurezahl von Lack empfehlen N. R. Kamath und V. B. Mainkar[2], um die Schwierigkeiten der acidimetrischen Titration auszuschalten. Man löst 0,4 g Lack in einem Jodzahlkolben von 250 ml Inhalt in 20 ml 95%igem Alkohol, wenn nötig unter Erwärmen und versetzt die eventuell wieder gekühlte Lösung nacheinander mit 10 ml m Kaliumjodidlösung (24,9 g KJ in 100 ml Alkohol und 50 ml Wasser gelöst), 10 ml 0,1 n KJO_3-Lösung, 10 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung und 10 ml Wasser. Man schüttelt bis zum Erreichen einer klaren Lösung, fügt 20 ml 0,1 n Jodlösung zu, mischt gut und titriert das überschüssige Jod unmittelbar darauf mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung und Stärke als Indikator zurück. Der Titrationsendpunkt ist scharf zu erkennen. Ein Blindversuch wird in gleicher Weise ohne Lack ausgeführt. Die Säurezahl ergibt sich, indem man die verbrauchten ml 0,1 n Thiosulfatlösung (nach Abzug des Blindwertes) mit 56,1 multipliziert und auf 1 g Lack umrechnet.

Bei ätherlöslichem Lack werden sehr viel niedrigere Werte erhalten als in der Literatur angegeben. Möglicherweise enthält der ätherlösliche Lack Esterverbindungen, die sehr empfindlich für Alkali sind und deshalb bei den üblichen Bestimmungsmethoden zu hohe Werte ergeben. K. H. Lichtenberger.

---

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1485 (1949).
[2] Analytic. Chemistry **22**, 724 (1950).

Das Destillationsverfahren zur Bestimmung des Lösungsmittelsanteils in Lacken nach C. P. A. KAPPELMEIER[1] gestaltete H. LACKNER[2] zur gleichzeitigen Dichtebestimmung um, deren Genauigkeit 1—3 Einheiten der 3. Dezimale beträgt und eine Pyknometermessung entbehrlich macht. Man verwendet zum Auffangen des überdestillierten Lösungsmittels eine Doppelbürette in Form eines U-Rohres, die auf beiden genau gleichkalibrierten Schenkeln übereinstimmende Gradationseinteilungen trägt. Dem hydrostatischen Druck von Wasser im einen Schenkel (h_1) hält der gemeinsame Druck von Wasser (h_2) und Lösungsmittel (h_3) im anderen Schenkel das Gleichgewicht. Es läßt sich dann zeigen, daß das Gewicht des überdestillierten Lösungsmittels sich aus h_1—h_2 (die ml ausgedrückt in g) oder, wenn h_2 nach Wasserablassen gleich 0 wird, aus h_1 allein ergibt. Das spezifische Gewicht d ergibt sich, wenn h_2 gleich 0 ist, aus $d = \frac{h_1}{h_3}$. Voraussetzung ist, daß das Lösungsmittel nicht mit Wasser mischbar ist. H. ZELLNER.

Zum Nachweis der Tylose in Waschmitteln und zum Nachweis kapillaraktiver Substanzen benutzt EDGAR WEBER[3] die Tatsache, daß aus Polyhexosen, z. B. Tylose, durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure Oxymethylfurfurol entsteht, das sich mit der capillaraktiven Substanz zum Farbstoff kondensiert.

A. Prüfung auf Tylose in Waschpulvern. 1—2 g Waschpulver werden im Reagensglas erst tropfenweise (zum Neutralisieren der Soda) und dann in einem Guß mit 3—5 ml konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Bei zu heftiger Reaktion kühlt man mit Leitungswasser, da bei starker Erwärmung die Farben zerstört werden. Nach einigen Sekunden färbt sich das ganze Reaktionsgemisch rot bis rotviolett. Diese Farbe läßt sich mit Chloroform ausziehen, wird darin beim Alkalisieren gelb und beim Ansäuern wieder violett. Diese Farberscheinung tritt auf, wenn das tylosehaltige Waschpulver Seife, Fettalkoholsulfonat, Alkylsulfonat (Mersolat oder Witolat) oder nekalartige Substanzen (Typ Marlinol) enthält. Alkylphenylsulfonat (Marlon) färbt nur gelb bis braun, ebenso Nekal B X. Tritt im Versuch keine Färbung auf, so gibt man Witolat, Seife oder ungesättigte Fettsäure zum Waschpulver. Bleibt die Färbung auch dann aus, so ist keine Tylose oder ähnliche Polyhexose vorhanden. *B. Nachweis waschaktiver Substanzen.* Man bereitet eine 1%ige Lösung von Tylose HBR und eine 1%ige wäßrige Lösung der capillaraktiven Substanz, die man durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln aus dem zu untersuchenden Waschpulver gewonnen hat. Je 1 ml der beiden Lösungen wird mit 2 ml konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet. An der Grenzfläche Säure/wäßrige Schicht erscheinen bei Gegenwart von Alkylsulfonaten *braune*, bei Nekalen (nicht bei Nekal BX), Fettalkohol- und Ölsulfonaten, Witolat bzw. Mersolat und Seife *rote Ringe*, die sich im Farbton jedoch je nach der Substanz unterscheiden. Unter der Analysenlampe ergeben sich im Ring für die verschiedenen Produkte charakteristisch fluorescierende Zonen. Wenn man je 1 ml der beiden 1%igen Lösungen mit 3 ml konzentrierter Schwefelsäure im Reagensglas vermischt, tritt unter Temperaturerhöhung auf etwa 110° C je nach der anwesenden Substanz eine charakteristische Färbung auf, die etwa ½ Std anhält und dann schwächer wird. Bei der Untersuchung freier Fettalkohole und Fettsäuren (2 ml 1%ige Tyloselösung, 1 Tropfen Fettsäure oder Alkohol und 3 ml konzentrierte Schwefelsäure) ergeben sich bei den gesättigten Fettsäuren C_4 bis C_9 und bei Stearinsäure braune, nichtchloroformlösliche Farben, bei den gesättigten

[1] Farbenzeitung **1937**, 509.
[2] Fette und Seifen **52**, 553 (1950).
[3] Fette und Seifen **52**, 477 (1950).

Alkoholen C_7—C_9 und höher rotviolette Farben, bei denen das Violett in Chloroform löslich ist und das Rot zurückbleibt. Die ungesättigten Fettsäuren rufen eine weinrote, chloroformlösliche Farbe hervor. Bei Einhaltung der Reaktionsbedingungen erhält man nach A. stets mit Chloroform ausziehbare Farben, nach B. nur von Fettalkoholen bzw. Sulfonaten und ungesättigten Fettsäuren in genügend hoher Konzentration. K. H. Lichtenberger.

Analysenmethoden für Wasch- und Reinigungsmittel gibt R. Neu in einer Reihe von Veröffentlichungen an. Für die Bestimmung von *Kieselsäure* in wasserglashaltigen Waschmitteln empfiehlt der Verfasser[1] Aufschluß mit einem Gemisch von Ammoniumchlorid und -sulfat, wodurch die Alkalimetalle in Sulfate verwandelt werden und die Kieselsäure unlöslich wird. Das Verfahren hat verschiedene Vorzüge gegenüber dem gewöhnlich angewendeten Abrauchen mit Salz- oder Schwefelsäure. 1 g Probe wird mit 10 g des Gemisches aus 3 Teilen NH_4Cl und 1 Teil $(NH_4)_2SO_4$ im Platintiegel gut durchgemischt und dann vorsichtig bis zum Abrauchen der Ammoniumsalze erhitzt (45—60 min). Dann löst man in heißem Wasser, filtriert, wäscht mit heißem Wasser, glüht, wägt und prüft wie üblich durch Abrauchen mit Flußsäure auf Reinheit. Flüssige Proben werden mit dem Ammoniumsalzgemisch versetzt und zunächst in Trockenschrank bei 105° getrocknet. Die Resultate stimmen mit den nach dem Abrauchverfahren mit Säure erhaltenen gut überein.

Kohlensäure[2] läßt sich rasch und genau nach Art der CO_2-Bestimmung in Backpulvern[3] bestimmen. Die Probe (sodahaltiges Waschmittel) wird also mit Salzsäure zersetzt. Das entwickelte Kohlendioxyd verdrängt Flüssigkeit (gesättigte NaCl-Lösung), deren Menge gleich dem CO_2-Volumen ist. Es wird ein zweckmäßiger Apparat abgebildet und beschrieben.

Phosphorsäure[4] wird mit einer gemessenen Menge titrierter $MgCl_2$-Lösung in Gegenwart von Ammoniumsalz als $MgNH_4PO_4$ gefällt, worauf man, ohne abzufiltrieren den Magnesiumüberschuß mit einem Überschuß von Arsenat fällt (aus 0,1 n Arsenit-Lösung durch Oxydation mit 0,1 n Bromatlösung hergestellt) und filtriert. Der Niederschlag wird in starker Salzsäure gelöst und das Arsenat jodometrisch bestimmt. Die Phosphorsäuremenge ergibt sich aus der Differenz. Um die Fällung von Phosphat und Arsenat rasch quantitativ zu erhalten fällt man in Gegenwart von Aceton.

Zur Durchführung der Bestimmung löst man die etwa 0,007—0,05 g P_2O_5 enthaltende Probe, scheidet die Kieselsäure durch Abrauchen mit Salzsäure ab und läßt das Filtrat (etwa 50 ml) in ein Gemisch von 0,1 n $MgCl_2$-Lösung (gemessene Menge, Gehalt gravimetrisch bestimmt), 5 ml 10%iger NH_4Cl-Lösung und 15 ml Aceton einfließen. Man neutralisiert dann mit Ammoniak, fügt einen Überschuß von 15 ml 24%iger Ammoniaklösung zu, rührt 15 min, läßt weitere 15 min stehen, gibt frisch oxydierte ausreichende Menge Arsenatlösung zu, rührt nochmals 15 min, läßt 15 min stehen, filtriert, wäscht mit 2½%igem Ammoniak, löst mit Salzsäure vom Filter, versetzt mit 15 ml konz. Salzsäure, so daß die Lösung 10% freie Salzsäure enthält, fügt Jodkalium zu und titriert das entstandene Jod mit 0,1 n Thiosulfatlösung. Die Resultate stimmen befriedigend.

---

[1] Neu, R.: Seifen, Öle, Fette, Wachse **75**, 215 (1949); Fette u. Seifen **52**, 298 (1950).

[2] Neu, R.: Seifen, Öle, Fette, Wachse **75**, 473 (1949); Fette u. Seifen **52**, 298 (1950).

[3] Tillmans, J., R. Strohecker u. O. Heublein: Z. Unters. Nahrgsmitt. usw. **34**, 353 (1917); **39**, 377 (1919). — Rauscher, K.: Pharm. Zentralh. **1947**, 362.

[4] Neu, R.: Fette u. Seifen **52**, 298 (1950).

Celluloseäther bzw. Celluloseglykose (Tylose)[1] dürften sich nach vorläufigen Versuchen bestimmen lassen, indem man mit Salzsäure hydrolysiert und die entstandenen reduzierenden Zucker mit FEHLINGscher Lösung umsetzt. Soda, Kieselsäure, Natriumphosphat oder $CaCO_3$ stören nicht. Die besten Hydrolysebedingungen müssen noch festgestellt werden.

Ein Versuch des Verfassers[2], die *synthetischen anionaktiven Waschrohstoffe* mit Hilfe von Kennzahlen zu identifizieren, die denen der Fettsäuren entsprechen würden, hat bisher nicht zu einem endgültigen Ergebnis geführt.

A. KURTENACKER.

Zur colorimetrischen Bestimmung von oberflächenaktiven Stoffen eignet sich nach G. R. WALLIN[3] die Reaktion mit Fuchsin besser als die von J. H. JONES[4] vorgeschlagene Reaktion mit Methylenblau. Fuchsin gibt mit Alkyl-aryl-sulfonaten und ähnlichen Materialien einen in Chloroform löslichen fluorescierenden magentafarbenen Komplex, der im grünen Teil des Spektrum zwischen 480 und 535 mμ ein Absorptionsband besitzt. Fuchsin selbst hat ein Absorptionsband bei 520 bis 550 mμ, ist aber in Chloroform unlöslich. Mit Dodecylphenylnatriumsulfat ausgeführte Versuche ergaben Gültigkeit des BEERschen Gesetzes bis zu 1 mg der aktiven Substanz.

Bestimmung in Lösungen. Man bringt eine etwa 0,5 mg aktive Substanz enthaltende Probe in einen 125 ml fassenden Scheidetrichter, verdünnt mit Wasser auf 20 ml, fügt konz. Salzsäure bis zu dem p_H-Wert 1,2 und dann 2 ml 0,1%iger Fuchsinlösung zu, extrahiert nach dem Mischen mit 20 ml Chloroform und läßt die Schichten sich trennen. Die Chloroformschichte wird durch ein Baumwollfilter in einen 100 ml-Meßkolben abgelassen, wobei der wasserlösliche Farbstoff im Filter zurückgehalten werden soll. Die Extraktion wird (im allgemeinen 3mal) wiederholt, bis die Chloroformschicht ungefärbt bleibt. Dann wäscht man das Filter mit Chloroform, füllt die Flüssigkeit im Meßkolben zur Marke auf und mißt die Durchlässigkeit in einem photoelektrischen Colorimeter mit Grünfilter (Durchlässigkeit bei 520 mμ). Das Instrument wird zunächst mit Chloroform auf Null eingestellt.

Bestimmung in Textilmaterial. Man extrahiert eine Probe, die nicht mehr als 0,5 mg oberflächenaktive Substanz enthält, im 125 ml-Scheidetrichter mit 100 ml heißem Isopropylalkohol, dann mit 20 ml heißem Wasser, indem man das Material mit einem Glasstab möglichst auspreßt, verdampft den Alkohol aus dem Extrakt auf dem Wasserbad, bringt aber nicht zur Trockne, überträgt die 20 ml oder weniger betragende Lösung in einen Scheidetrichter und verfährt weiter wie oben.

A. KURTENACKER.

Die Analyse von Sulforicinaten (Türkischrotöl) durch Bestimmung des hydrolytisch abgespaltenen Sulfat-Ions nach der Benzidinmethode von RASCHIG[5] führt, wie M. ROBINET und N. CHEVRON[6] nach früheren Feststellungen bemerken, zu viel zu hohen Ergebnissen. Sie erklären dies durch die Mitfällung von Begleitstoffen, z. B. freien nicht sulfurierten Fettsäuren, und beseitigen diese durch eine Ätherwaschung, die vor der Auflösung der Benzidinfällung durch Alkohol zwischengeschaltet wird.

---

[1] NEU, R.: Seifen, Öle, Fette, Wachse **76**, 65 (1950); Fette u. Seifen **52**, 298 (1950).
[2] NEU, R.: Fette u. Seifen **52**, 349 (1950).
[3] Analytic. Chemistry **22**, 616 (1950).
[4] J. Assoc. Offic. Agr. Chemists **28**, 399 (1945).
[5] Angew. Chem. **16**, 617 u. 619 (1903); vgl. diese Z. **43**, 113 (1904).
[6] Bull. soc. chim. Belg. **58**, 324 (1949).

Vorschrift. Eine Probe von 0,1—0,5 g Öl wird im ERLENMEYER-Kolben auf 50 ml verdünnt und mit 20 ml 0,05 n Lösung von Benzidinchlorhydrat umgeschwenkt, bis sich der Niederschlag gut zusammengeballt hat. Man läßt absitzen, nutscht ab und spült Saugflasche und Filter 3 mal mit kaltem Wasser nach. Dann wäscht man den Niederschlag auf dem möglichst wenig feuchten Filter bzw. aus der Saugflasche mit 100 ml Äther. Nach Auswechslung der Saugflasche gegen eine frische wird der Niederschlag mit 50 ml siedendheißem 96%igem Alkohol behandelt, die Lösung in einen ERLENMEYER-Kolben übergeführt, zum Sieden erhitzt und mit 0,1 n alkoh. Kalilauge und Bromkresolpurpur titriert. H. ZELLNER.

Für die Bestimmung kleiner Mengen Safrol in der Seife (4-Allyl-1,2-Methylendioxybenzol) arbeiteten N. H. ISHLER, E. BROKER und C. R. GERBER[1] das folgende Verfahren aus. Sie destillieren das Safrol von der Probe, deren Seifenmenge durch Silbernitrat ausgefällt wird, durch Dampf ab. Im Destillat, in 9,5%igem wäßrigen Alkohol als Lösungsmittel, wird die Konzentration des Safrols aus dem Absorptionsvermögen der Lösung im Ultraviolett bestimmt. Die Genauigkeit liegt bei $\pm$ 6% des Safrolgehaltes, wenn die Proben etwa 0,1% Safrol enthalten.

Arbeitsgang: Es wird eine normale Ganzglasdampfdestillationsapparatur mit einem 2 l-Dampfentwickler und 1 l-Destillationskolben verwendet. Eine Probe, die etwa 4 mg Safrol enthält, wird eingewogen und in den Destillationskolben gebracht. 20 ml Äthylalkohol und soviel Wasser, daß die Seife gelöst wird, werden zugefügt. Dann wird 20%ige Silbernitratlösung (etwa 5 ml je Gramm Seife) unter dauerndem Rühren zugegeben, um die Seife zu fällen. Anschließend wird die Dampfdestillation in Gang gebracht und das Destillat durch einen Vorstoß in einen weithalsigen 200 ml-Meßkolben geleitet. Die Heizintensität wird so geregelt, daß die Destillation in etwa 20 min beendet ist. Im Meßkolben werden genau 200 ml Destillat gesammelt, gut gemischt und im Spektrophotometer wird das Absorptionsvermögen bei einer Wellenlänge von 285 mμ untersucht. Da das Dampfdestillat immer trübe ist, muß eine Berichtigungszahl experimentell ermittelt werden, die einen durch die Trübung entstehenden Fehler ausschaltet. Dies geschieht durch Zufügen einer bekannten Menge Safrol zum Destillat einer safrolfreien Probe und Bestimmung der Differenz im Absorptionsvermögen. Durch Filtrieren kann die Trübung nicht beseitigt werden, da das Safrol vom Filtrierpapier zurückgehalten wird.

Zugesetztes Safrol wird zu 95,5% wiedergefunden. Das Analysenergebnis ist um diesen Faktor zu korrigieren. Die Analyse dauert etwa 40 min. Mengen von 0,004% Safrol in der Seife konnten noch bestimmt werden. Bei Seifen, die noch andere bekannte Parfümbestandteile enthalten, muß man als Lösungsmittel 50%igen Alkohol verwenden. Der Einfluß dieser Riechstoffe muß in jedem Falle durch Versuche festgestellt werden. K.-H. LICHTENBERGER.

Zur Frage der Trennung von Adipin- und Sebacinsäure stellt W. S. WISE[2] fest, daß das sehr einfache, von A. V. BRANCKER[3] empfohlene Trennungsverfahren der „stöchiometrischen Extraktion" nur dann Anwendung finden kann, wenn 2 Säuren von sehr verschiedenen Dissoziations-Konstanten vorliegen. Dies trifft aber für Adipin- und Sebacinsäure nicht zu. Der Verfasser entwickelt theoretisch und bestätigt dies durch einen Versuch, daß es in diesem Falle unmöglich ist, die beiden Säuren durch eine einzige Extraktion zu trennen, was aber

[1] Analytic. Chemistry **22**, 458 (1950).
[2] Analyst (Lond.) **75**, 219 (1950).
[3] J. Soc. Chem. Ind. **66**, 453 (1947); vgl. diese Z. **131**, 470 (1950).

M. Clasper und J. Haslam[1] angenommen haben. Daß diese Autoren bei ihrer Trennung Erfolg hatten, liegt daran, daß der Teilungskoeffizient der Sebacinsäure größer ist als der der Adipinsäure. Mit der „stöchiometrischen Extraktion" hat dies nichts zu tun. H. Freytag.

Die Bestimmung von Spuren Eisen, Kupfer, Blei und Quecksilber in Polyvinylchlorid-Fabrikaten hat eine gewisse Bedeutung, da die Metalle eine katalytische Zersetzung von reinem Wasserstoffperoxyd veranlassen können, das mit den Kunststoffen in Berührung kommt. W. T. Rees[2] gibt eine eingehende Vorschrift zur Bestimmung der Metalle. Dazu wird die Substanz mit Salpeter-Schwefelsäure im Kjeldahl-Kolben verascht (bei Gegenwart von Quecksilber am Rückflußkühler). In der Lösung erfolgt die Eisenbestimmung nach dem Rhodanidverfahren von T. C. J. Ovenston und C. A. Parker[3]. Kupfer wird mit Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff extrahiert und im Rückstand dieser Lösung nach L. A. Haddock und N. Evers[4] mit Diäthyldithiocarbamat bestimmt. Blei wird zunächst aus citrat-cyanidhaltiger ammoniakalischer Lösung mit Dithizonlösung in Chloroform extrahiert und im Rückstand dieser nach Zerstören der organischen Substanz mit Na_2S colorimetrisch bestimmt. Quecksilber wird nach Trennung von Kupfer und Blei in der Dithizonlösung colorimetrisch unter Verwendung des „Reversions"-Verfahren von H. Irving, G. Andrew und E. J. Risdon[5] bestimmt. H. Mesech.

Die quantitative Bestimmung der vicinalen (1, 2, 3)- und ortho (1, 2)- Hydroxylgruppen in Polyphenolen und Gerbstoffen behandeln A. L. Kursanov und M. N. Zaprometov[6]. Eisensulfat gibt im Zusammenwirken mit Seignettesalz (als Stabilisator) mit Phenolen, welche eine Pyrogallol- (1, 2, 3-Trioxybenzol)-Gruppierung oder Brenzcatechin- (1, 2)-Hydroxyl-Gruppierung besitzen, eine beständige violette Färbung. Diese Reaktion ist spezifisch, bei bestimmten Bedingungen unabhängig von der Substanz und die Farbintensität proportional der Menge der OH-Gruppen in der untersuchten Substanz. Auf Grund der Abhängigkeit der Farbreaktion vom p_H-Wert der Lösung ist es möglich, eine quantitative Bestimmung der vicinalen und der ortho-Hydroxylgruppen sowohl in einzelnen Verbindungen als auch in Gemischen durchzuführen. Der Bestimmungsfehler beträgt bei vicinalen Hydroxylen 1,5—2%, bei ortho-Hydroxylen 3,5—5%. Substituierte OH-Gruppen können nach dieser Methode nicht ermittelt werden. So verhindert bei ortho-Phenolen die Substitution einer OH-Gruppe das Auftreten der Farbreaktion. Substituierte Rand-Hydroxylgruppen in Triphenolen schwächen die Reaktion, die Farbintensität ist proportional der Menge der nicht substituierten OH-Gruppen der gegebenen Verbindung. Meta- und para-Phenole geben unter den gegebenen Bedingungen keine Farbreaktion.

In einen 50 ml-Meßzylinder werden 1—2 ml der zu untersuchenden Lösung gegeben, welche 20—400 μg OH-Gruppen enthält, danach fügt man 5 ml 0,1 Mol Phosphatpuffergemisch von bestimmtem p_H-Wert und 2 ml Eisentartratlösung (0,25 g $FeSO_4$ und 1,25 g Seignettesalz in 250 ml Wasser) hinzu. Das Reagens kann bis 48 Std aufgehoben werden. Das Flüssigkeitsvolumen wird bis 50 ml mit Wasser verdünnt, geschüttelt und nach 3 min die Farbintensität der Lösung mit einem

[1] Analyst (Lond.) **74**, 224 (1949); vgl. diese Z. **131**, 470 (1950).
[2] Analyst (Lond.) **75**, 160 (1950).
[3] Analytica Chimica Acta **3**, 277 (1949); vgl. diese Z. **131**, 57 (1950).
[4] Analyst **57**, 495 (1932); vgl. diese Z. **97**, 47 (1934).
[5] Nature **161**, 805 (1948); J. Chem. Soc. **1949**, 537, 541; vgl. diese Z. **131**, 356, 357 (1950).
[6] Biochimija **14**, 467 (1949) [Russisch].

Stufenphotometer unter Verwendung eines roten Lichtfilters und einer 5 cm Küvette gemessen. Die quantitative Bestimmung von vicinalen OH-Gruppen erfolgt bei p_H 6,24 ($\pm$ 0,02), der Brenzcatechin- OH-Gruppen zwischen p_H 6,83 ($\pm$ 0,02) und p_H 8,08 ($\pm$ 0,03). Zur Bestimmung der Di- und Triphenolgruppierungen in unbekannter Substanz wird demnach die erste Colorimetrierung bei p_H 6,24, die zweite bei p_H 6,83 und die dritte bei p_H 8,08 durchgeführt. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgt nach entsprechenden Tabellen. Die Versuche wurden mit Penta-Digalloylglucose, Ellagsäure und l-Epicatechin durchgeführt.

A. Trofimow.

Für die colorimetrische Bestimmung der Pektinstoffe in der Baumwolle benutzt S. M. Stark[1] die Farbreaktion mit Carbazol. Die Farbe wird mit einem Photocolorimeter gemessen und das Ergebnis in Prozenten Anhydrogalacturonsäure (dem Hauptbestandteil der Pektinstoffe) ausgedrückt.

Reagenzien: Gereinigter Alkohol. Um Störungen durch Spuren von Verunreinigungen (Zucker) zu vermeiden, reinigt man den Alkohol wie folgt. Man erhitzt 1 l 95%igen Alkohol mit 4 g Zinkstaub und 4 ml Schwefelsäure (1 : 1) 24 Std am Rückflußkühler, destilliert in einer Schliffapparatur, fügt je 4 g Zinkstaub und Kaliumhydroxyd zum Destillat und destillert nochmals.

Carbazollösung: 0,1 g umkrystallisiertes Präparat wird in 100 ml gereinigtem Alkohol gelöst. Die Lösung muß farblos sein.

Salzlösung: Man mischt 800 ml 0,4%ige Natriumhydroxydlösung mit 200 ml 0,03 n Salzsäure, neutralisiert mit 10 n Essigsäure und verdünnt auf 2000 ml. Die Lösung hat dieselbe Ionenstärke wie die Probelösung bei der Pektinbestimmung.

Arbeitsvorschrift: Man extrahiert 1,5 g Baumwolle (die vorher durch ein 20-Maschensieb getrieben wurde) in einem Soxlethapparat über Nacht mit 95%igem Alkohol, um sie von Wachs zu befreien, ersetzt dann den Alkohol durch Äther und extrahiert mit diesem kurze Zeit weiter, um den Alkohol aus der Probe vollständig zu verdrängen. Man läßt dann an der Luft trocknen. Hierauf wird die Probe in einem 100 ml-Zentrifugenglas mit 50 ml heißer etwa 0,03 n Salzsäure auf einem kochenden Wasserbad 15 min lang unter gelegentlichem Rühren erhitzt und anschließend 10 min lang mit 2000 Umdrehungen/min zentrifugiert. Man dekantiert den wäßrigen Auszug in einen 500 ml-Meßkolben und erhitzt den Rückstand im Zentrifugierrohr je 10 min lang der Reihe nach mit 50 ml-Anteilen folgender Reagenzien, wobei nach jedem Erhitzen zentrifugiert wird: Mit dest. Wasser, 2mal mit 0,4%iger Natriumhydroxydlösung, mit dest. Wasser, 2mal mit 0,4%iger Natriumhydroxydlösung und 3mal mit dest. Wasser. Jeder Auszug wird nach dem Zentrifugieren in den Meßkolben dekantiert. Dann fügt man 1,7—1,8 ml 10 n Essigsäure zu, um den Überschuß an Natriumhydroxyd ungefähr zu neutralisieren, füllt zur Marke auf, filtriert durch ein trockenes Filter, und verwirft die ersten 50 ml des Filtrates. In zwei große Küvetten (25 × 180 mm) füllt man je 2 ml des Filtrates und gibt je genau 12 ml konz. Schwefelsäure langsam unter Schütteln zu, während die Gläser zu $^1/_4$—$^1/_3$ im Eiswasser stehen. Nach gutem Durchmischen erhitzt man 20 min im Wasserbad, kühlt auf Raumtemperatur und gibt in das eine Glas 1 ml 0,1%ige alkoholische Carbazollösung, in das andere 1 ml gereinigten Alkohol. Nach dem Mischen läßt man genau 2 Std zur vollen Ausbildung der Farbe stehen und mißt dann die Lichtdurchlässigkeit in der das Carbazol enthaltenden Flüssigkeit mittels eines Photocolorimeters bei 520 mμ, nachdem man den Apparat mit der Blindprobe auf Null eingestellt hat. Durch Vergleich mit der Standardkurve ermittelt man die Konzentration der Probelösung an Anhydrogalacturonsäure.

[1] Analytic. Chemistry **22**, 1158 (1950).

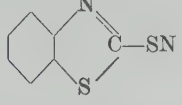
Zur Aufstellung der Eichkurve löst man genau 100 mg Galacturonsäure-Monohydrat (über P_2O_5 im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet) in 5 ml 0,1 n Natriumhydroxydlösung, verdünnt mit der Salzlösung auf 1000 ml und läßt vor Gebrauch einige Stunden stehen. Dann stellt man durch Verdünnen mit der Salzlösung eine Reihe Proben her, die von 10—70 μg/ml der Säure enthalten und behandelt je 2 ml dieser Lösungen nach obiger Vorschrift. Die Eichkurve (log der Lichtdurchlässigkeit gegen Konzentration) ist eine annähernd gerade Linie.

K.-H. Lichtenberger.

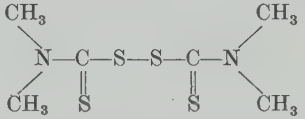
Über die Anwendung der Tüpfelanalyse zur Kontrolle der Komponenten von rohen Gummimischungen berichten L. M. Kulberg, G. A. Bloch und E. A. Golubkowa[1]. In einer ersten Mitteilung[2] sind Tüpfelmethoden zur Identifizierung der Bestandteile eines pulverförmigen Gemischs von Gummizusatzstoffen vor ihrer Zumischung zum Kautschuk vorgeschlagen worden. In der vorliegenden zweiten Mitteilung wird der Nachweis von Schwefel, Thiuram, Captax, Diphenylguanidin, Magnesiumoxyd und Zinkoxyd in rohen Gummimischungen beschrieben. Die einzelnen Bestandteile werden mit geeigneten Lösungsmitteln extrahiert und dann mittels Tüpfelmethoden indentifiziert. Die Methoden wurden an einer aus folgenden Komponenten bestehenden Mischung geprüft: Synthetischer Kautschuk, Captax, Thiuram, Diphenylguanidin, Schwefel, Zinkoxyd, Magnesiumoxyd, Paraffin, Stearinsäure, Kolophonium, Rubrax, Kreide, Ruß, Kaolin, Lithopone, Magnesiumcarbonat, Neozon. Die Untersuchung von Gummimischungen, die mit organischen Farbstoffen gefärbt sind, erfordert andere Verfahren, die in der Arbeit nicht berücksichtigt sind.

Zum Nachweis von Kaptax (I) dient die Bildung eines gelb gefärbten Wismutsalzes. 0,3—0,4 g der zerkleinerten Gummimischung werden in einem Reagensglas mit 3—5 ml Sprit extrahiert. Die Lösung wird abgedampft, der Rückstand mit einigen Tropfen 1%iger Natronlauge behandelt, die Lösung in eine mit feuchtem Filtrierpapier umwickelte Capillare aufgesaugt und in einem Porzellantiegel mit 1 Tropfen 2 n Wismutnitratlösung versetzt. Eine gelbe oder orangegelbe Färbung zeigt Captax an.

I



II



Zum Nachweis von Thiuram (II) wird dieses zu Dimethylthiocarbaminsäure reduziert, die durch ihr in Chloroform mit brauner bis hellgelber Farbe (je nach Konzentration) lösliches Kupfersalz erkannt wird. 0,3—0,4 g Gummimischung werden mit 2—5 ml Aceton extrahiert. Zur Lösung werden einige Stückchen 2%iges Zinkamalgam und 2—3 Tropfen konzentrierte Ammoniaklösung zugegeben und 2—3 min geschüttelt. Man gießt die Flüssigkeit ab, verdünnt mit 1—2 ml Wasser, setzt 5—6 Tropfen 1%ige Kupferacetatlösung und einige Tropfen Chloroform zu und schüttelt kräftig. Da auch bei Abwesenheit von Thiuram eine blaßgelbe Färbung des Chloroforms auftreten kann, gilt nur eine intensive Färbung als positive Reaktion. — *Zum Nachweis von Diphenylguanidin* wird die Ausfällung von rotem Nickeldimethylglyoxim aus einer gesättigten Lösung von Nickelsalz und Dimethylglyoxim durch Verschiebung des Gleichgewichts benutzt. Das Reagens wird durch Zusatz einer Lösung von 2,8 g Dimethylglyoxim in Äthylalkohol zu einer Lösung

[1] Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **31**, 1034 (1949) [Russisch].

[2] L. M. Kulberg und G. A. Bloch, Zavodskaja Laboratorija **14**, 278 (1948).

von 2,3 g $NiSO_4 \cdot 7\ H_2O$ in 300 ml Wasser und Filtrieren nach 30 min hergestellt. Das Filtrat dient als Reagens und wird in einer Glasstöpselflasche aufbewahrt. 0,3—0,4 g Gummimischung werden mit 3—5 ml Sprit extrahiert und die Lösung zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit 1—2 ml Äther extrahiert. Der Abdampfrückstand der Ätherlösung wird mit einigen Tropfen obiger Reagenslösung versetzt und mit einem Glasstab verrieben. Bei Anwesenheit von Diphenylguanidin tritt innerhalb von 2 min Rotfärbung auf. — *Zum Nachweis von freiem Schwefel* wird die Farbreaktion mit Pyridin und Natronlauge benutzt. Die Reaktion ist so empfindlich, daß vorherige Extraktion nicht nötig ist. In einem Mikroreagensglas werden 0,3 ml Pyridin und einige Tropfen 2 n Natronlauge mit einigen Stückchen der Gummimischung erhitzt. Blaufärbung zeigt freien Schwefel an. — *Zum Nachweis von Zinkoxyd* wird dieses mit verdünnter Essigsäure extrahiert. Zinksulfid (Lithopone) geht dabei nicht in Lösung. Nach Abdampfen der Lösung auf einem Sandbad wird mit 2 Tropfen Wasser und 1 Tropfen 1%iger Schwefelsäure aufgenommen und 2 Tropfen einer Lösung von 0,05 g Kobaltchlorid, -sulfat oder -acetat in 100 ml Wasser und 2—3 Tropfen einer Lösung von 2,7 g Sublimat und 3,9 g Ammoniumthiocyanat in 100 ml Wasser versetzt. Ein blauer Niederschlag zeigt Zink an. — *Der Nachweis von Magnesiumoxyd* oder basischem Magnesiumcarbonat kann in dem gleichen essigsauren Extrakt ausgeführt werden. Nach Abdampfen der Essigsäure und Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure wird die Lösung durch Filtrierpapier in eine Capillare angesaugt und auf einer Porzellanschale mit 3—4 Tropfen von 1—2 mg Chinalizarin in 10 ml Sprit und mit 2 n Natronlauge im Überschuß versetzt. Ein blauer Niederschlag zeigt Magnesium an. Im Zweifelsfall empfiehlt es sich, einen Parallelversuch mit dem Extrakt einer Gummimischung, die Zinkoxyd, aber kein Magnesiumoxyd enthält, auszuführen. Die Empfindlichkeit des Magnesiumnachweises wird durch gleichzeitig vorhandenes Zink nur wenig vermindert. W. Antoni.

Über die qualitative Analyse von Kautschuk und Kunstharzgemischen berichtet S. J. Burmistrov[1] Der qualitative Nachweis von Neoson in Rohkautschuk, Harzgemischen und fertigem Kunstharz, ferner von Captax, Diphenylguanidin, Diazoaminobenzol und ihrer Zersetzungsprodukte beruht auf der Bildung von Diazoverbindungen welche durch Kupplung Azofarbstoffe geben. Diese Reaktionen sind hochempfindlich und können zum größten Teil auf einem Filterpapier durchgeführt werden.

Zum Nachweis von Neoson (Phenyl-2-Naphthylamin) werden auf einen 7—8 mm breiten Filterpapierstreifen einige Tropfen benzolische Lösung von 4-Nitroanilin (1 mg/Liter) aufgetragen. Nach Verdampfen des Benzols wird das Papier 3—5 sec mit gasförmigem Chlorwasserstoff und dann mit gasförmigem Alkylnitrit behandelt, wobei auf dem Papier 4-Nitrophenyldiazonium gebildet wird. Das Papier kommt auf die frische, mit 1 Tropfen Alkohol oder Aceton befeuchtete Schnittfläche der zu untersuchenden Probe. Bei Anwesenheit von Neoson entsteht eine intensive rotviolette Färbung. — Zum Nachweis von *Neoson neben Diazoaminobenzol* in porösem Kunstharz behandelt man klein zerschnitte Harzstücke in der Wärme mit 2 ml Alkohol, verdünnt die Lösung mit Wasser, macht alkalisch und extrahiert mit Benzol.

Auf einem Filterpapierstreifen erzeugt man wie oben angegeben, einen Fleck von 4-Nitrophenyldiazonium, behandelt den Streifen mit gasförmigem HCl und tropft in 1 cm Entfernung von der Diazoniumverbindung die benzolische Lösung auf. An der Berührungsstelle bildet sich ein rotvioletter Rand.

[1] Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **31**, 1039 (1949).

Der Nachweis von Captax (Mercaptobenzothiazol) beruht auf der Bildung von gefärbten Salzen mit Wismut oder Kupfer oder in Überführung in Orthanilsäure durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung und anschließender Reduktion. Der Nachweis der Orthanilsäure erfolgt durch Diazoreaktion. Die erste Methode ist anwendbar nur in Abwesenheit von *Thiuram*, deren Zersetzungsprodukte ebenfalls eine Färbung mit Wismut und Kupfersalzen geben. Zur Trennung von Thiuram wird die Substanz 5—10 min mit 5%iger Natronlauge gekocht. Die filtrierte alkalische Lösung wird stark angesäuert und bis zum völligen Entweichen von Schwefelwasserstoff gekocht. Aus dem Niederschlag wird Captax mit 0,5—1 ml Benzol aufgenommen und die benzolische Lösung mit 0,1 molarer Wismutnitrat-Lösung oder 5%iger Kupfersulfatlösung geschüttelt. Bei Gegenwart von Captax entsteht mit Wismut ein rotgelber Niederschlag, mit Kupfer eine gelbe Trübung. Ein Nachweis von Captax in fertigem Harz ist nach dieser Methode nicht möglich. In diesem Fall wird die Orthanilsäuremethode angewandt. Eine gut zerkleinerte Probe wird mit 2%iger Lauge und einigen Tropfen Wasserstoffperoxyd gekocht. Die Lösung wird filtriert und mit Zn-Staub 5—10 min gekocht. Ein Tropfen der abgestandenen Lösung wird auf Filterpapier aufgetragen, nach Trocknen mit HCl und Alkylnitritdämpfen behandelt, danach eine benzolische Lösung von α-Naphthol aufgetragen und mit Ammoniakdämpfen behandelt. In Gegenwart von Captax wird eine rote Färbung gebildet, welche mit Essigsäuredämpfen gelb wird und mit HCl-Dämpfen in Violett übergeht. Die Reaktion kann auch in Lösung durchgeführt werden. Anilin stört den Nachweis und muß vorher verdampft werden.

Zum Nachweis von Anilin wird eine Schnittfläche der Probe mit einem Filterpapier bedeckt. Nach 10—15 min wird der Papierstreifen abgenommen und mit gasförmigen Alkylnitrit behandelt. Danach wird der Streifen 2—3 sec in HCl-Dämpfen gehalten und anschließend mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Wasser, Salzsäure und Alkohol und einigen Krystallen Natriumnitrit getränkt. Das gebildete Phenyldiazonium wird mit α-Naphthol nachgewiesen. Zu diesem Zweck wird auf den Papierstreifen eine benzolische Lösung von α-Naphthol aufgetragen und der Streifen mit gasförmigem Ammoniak behandelt. Es bildet sich ein rotgelber Punkt, welcher in HCl-Dämpfen violett wird.

Diazoaminobenzol kann meist durch seine bei erhöhter Temperatur gebildeten Zersetzungsprodukte festgestellt werden. Zum Nachweis der nicht zersetzten Verbindung wird eine Probe mit Alkohol gekocht, die Lösung alkalisch gemacht, mit Wasser verdünnt und mit Benzol behandelt. Die benzolische Lösung wird auf einen mit Salzsäure behandelten Filterpapierstreifen aufgetragen. Die gefärbten Verbindungen bilden im Zentrum einen rosa Punkt, während Diazoaminobenzol sich an der Peripherie befindet und durch Auftragen von 1 Tropfen einer benzolischen Lösung von l-Naphthol nachgewiesen wird. Nach Behandlung mit HCl- und NH_3-Dämpfen bildet sich im Zentrum eine gelbe, am Rande eine rotgelbe Färbung, die in HCl-Dämpfen in Rosa bzw. Violett übergehen. A. Trofimow.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Zur Tryptophanbestimmung in biologischem Material wird von B. Zorn[1] das folgende Verfahren angegeben, das besonders bei Untersuchung der Eiweißkörper aus Schuppenkrusten bei Psoriasis Verwendung fand.

Man extrahiert 500 mg Schuppenkrusten, fein gepulvert, 24 Std mit Äther, um sie benetzbar zu machen, fügt dann 20 ml 20%ige Kalilauge zu und hydrolisiert 2—3 Std (optimale Ausbeute) bei 40°. Die überstehende Flüssigkeit wird ab-

[1] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **285**, 143 (1950).

gegossen, der Niederschlag ausgewaschen und auf 30 ml aufgefüllt. Hiervon nimmt man 2,0 ml mit 0,2 ml Glyoxylsäurelösung, ferner 0,3 ml 0,01 m $CuSO_4$-Lösung und 0,5 ml Wasser. In einer *Kältemischung* gibt man nun *tropfenweise* 5 ml konzentrierte H_2SO_4, die auf — 10 bis — 12° vorgekühlt war, zu, ohne daß eine Temperaturerhöhung eintritt, d. h. es darf keine gelbe Verfärbung eintreten. Die Proben bleiben 3—4 Std bei Zimmertemperatur stehen und kommen dann 5 min ins kochende Wasserbad, wobei sich eine violette Farbe entwickelt, die aber trotz dieser Vorsichtsmaßnahmen gelegentlich durch gelb-braune Töne gestört wird. Photometriert wird mit Filter S 53. K. Hinsberg.

Eine Mikromethode zur Bestimmung von Tryptophan in Bakterien und Eiweiß wird von E. Steers und M. G. Sevag[1] beschrieben. Die Eiweißproben werden 1 Std bei 56° in n Natronlauge Endkonzentration verdaut. 1 ml dieser alkalischen Lösung, mit 6—60 μg Tryptophan, wird mit 0,1 ml Ehrlichs-Reagens in 10%iger Schwefelsäure und 0,04 ml 2%iger Natriumnitrat-Lösung + 5 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Unter diesen Bedingungen entsteht eine maximale Farbe. Man erwärmt 1 min im Wasserbad auf 56°, füllt dann mit 17,5%iger Salzsäure auf 10 ml auf und colorimetriert nach 15 min bei 560 mμ. In reinen Tryptophanlösungen wird ein Teil der Aminosäure auf diese Weise zerstört. Gibt man aber 5 ml Caseinhydrolysat zu, so wirkt dieses schützend und das Tryptophan wird quantitativ wiedergefunden. K. Hinsberg.

Zur chemischen Bestimmung der Pantothensäure schlägt R. Crokaert[2] vor, die Säure durch Säure- oder Alkalihydrolyse zu spalten und das in Freiheit gesetzte β-Alanin durch β-Naphthochinon-4-sulfosaures Natrium zu bestimmen. Man nimmt z. B. 5 ml der Pantothensäurelösung, gibt 0,5 ml n Natronlauge oder Salzsäure hinzu und hydrolisiert 30 bzw. 90 min im Wasserbad. Dann neutralisiert man gegen Phenolphthalein, setzt 1 ml Boratpuffer p_H 9,2—9,4 zu und anschließend 1,0 ml 0,5%iger β-Naphthochinonlösung. Man muß nun genau 10 min im kochenden Wasserbad erwärmen, gibt dann 1 ml Ameisensäure und 1 ml 0,1 n Natriumhyposulfitlösung zu, um den Überschuß des Reagenses zu zerstören. Nach 5 min füllt man auf 25 ml auf und kann 10 min später colorimetrieren. Ein Leerwert wird in 5 ml 1%iger Natriumsulfatlösung angesetzt. Zwischen 10 und 100 μg β-Alanin ist bei 420 mμ das Beersche Gesetz erfüllt. Die Methode ist aber nicht in Anwesenheit von Aminosäuren anwendbar, da diese auch eine Farbreaktion geben. K. Hinsberg.

[1] Analytic. Chemistry **21**, 641 (1949).
[2] Bull. Soc. Chim. biol. Paris **31**, 903 (1949).

Aus dem Medizinisch-Chemischen Institut und Pregl-Laboratorium
der Universität Graz (Vorstand: Prof. Dr. H. Lieb).

Über das Arbeiten mit Indicatoren geringer Haltbarkeit.

Von
H. Flaschka und W. Schöniger.

(Eingegangen am 21. Mai 1951.)

Einige maßanalytische Methoden, deren Durchführungsart und Genauigkeit nichts zu wünschen übrig lassen, sind mit dem kleinen Mangel behaftet, daß die verwendete Indicatorlösung allmählicher Zersetzung unterliegt. Man ist dann gezwungen, die Lösung oftmals neu herzustellen oder muß das Risiko auf sich nehmen, bei Gebrauch einer älteren Lösung die Titration mit schlechter Endpunktserkennung durchzuführen. Als Beispiel seien *Eriochromschwarz T* und *o-Dianisidin* genannt. Bei der Zinktitration mit letzterem ist auch die *Kaliumferricyanid*-Lösung, die für den Indicatorumschlag nötig ist, sehr leicht zersetzlich.

Es gibt eine einfache Möglichkeit, diese Schwierigkeit zu umgehen. An Stelle einer flüssigen Lösung verwendet man ein inniges Gemisch des pulverförmigen Indicators mit einem festen Verdünnungsmittel in geeignetem Mengenverhältnis und gibt bei der Titration an Stelle der vorgeschriebenen Tropfenzahl an Indicatorlösung eine bestimmte Menge des verdünnten Indicatorpulvers zu. Zu dessen genauerer Dosierung eignet sich ein kleines Löffelchen aus Blech, dessen Fassungsvermögen ein für allemal bestimmt wird. Das Löffelchen kann man am Stopfen der Indicatorflasche anbringen und damit gestaltet sich das Arbeiten mit diesem Indicator genau so einfach, wie bei Verwendung der üblichen Fläschchen mit Tropfer.

Von der Substanz, die zur Verdünnung des Indicatorpulvers geeignet ist, muß folgendes verlangt werden:

1. Der Stoff darf mit dem Indicator oder einem Bestandteil der Titrations- oder Maßlösung nicht in Reaktion treten, wobei in „reagieren" auch allfällige Adsorption usw. einzubeziehen ist.

2. Das Verdünnungsmittel darf nicht hygroskopisch sein.

3. Sofern es sich um lösliche Substanzen handelt, sollen sie rasch in Lösung gehen.

Vom Indicator selbst muß verlangt werden, daß er sich bei Zugabe in fester Form hinreichend schnell in der Titrationsflüssigkeit auflöst.

Wenn eine weiße Trübung bei der Titration oder einer allfälligen Weiterverarbeitung der austitrierten Lösung nicht stört, kann als Verdünnungsmittel auch eine Substanz nach Art von Bariumsulfat, geglühtem Aluminiumoxyd oder Kieselsäure verwendet werden. Vielfach

tritt der Umschlag bei „weißem Hintergrund" sogar deutlicher hervor.

So eignet sich für das oben erwähnte Beispiel des Kaliumferricyanides feinst gepulvertes Natriumchlorid p. a. oder Bariumsulfat. Man vermengt die beiden Stoffe im Verhältnis 20 : 1 bis 50 : 1 und setzt zur Titration eine Spatelspitze voll zu.

Genauere Angaben über im einzelnen verwendbare Substanzen und Verdünnungsgrad sind mit Absicht nicht gegeben, da die Verhältnisse sich von Fall zu Fall anders gestalten. Sie für eine jeweils vorliegende Titrationsmethode zu ermitteln, bedarf nur geringer Überlegung und einer kleinen Umrechnung der Konzentration des Indicators von der Lösung auf das Gemisch.

Der eine von uns (Flaschka) möchte auch an dieser Stelle die Gelegenheit wahrnehmen, Herrn Prof. Dr. Lieb für die im Institut gebotene Gastfreundschaft seinen ergebenen Dank auszusprechen.

Dr. H. Flaschka, Graz, Schillerplatz 9.

Aus der Abteilung Anorganische Chemie im Materialprüfungsamt in Berlin-Dahlem.

Photometrische Bestimmung des Aluminiumgehaltes von Kupfer und Kupferlegierungen.

Von

Heinz Pohl.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 9. Mai 1951.)

Die Verfahren für die Bestimmung des Aluminiumgehaltes mit Eriochromcyanin-R in Magnesium-Legierungen durch A. Rauch[1], in Stahl und Eisen durch F. Richter[2] und in Feinzink und Zinklegierungen durch O. Werner[3] gaben die Anregung zu Versuchen, auf diesem Wege das Aluminium in Kupfer und Kupferlegierungen zu ermitteln.

Es stand zur Wahl, die Bestimmung nach F. Richter beim p_H-Wert 3,8 oder nach A. Rauch und O. Werner beim p_H-Wert 6,0 auszuführen. Eigene Versuche zeigten, daß bei beiden p_H-Werten die Meßwerte gleich gut reproduzierbar waren. Gegen das Verfahren nach F. Richter sprach die lange Wartezeit von 2 Std zwischen Anfärbung und Messung, während bei der Arbeitsmethode nach A. Rauch und O. Werner nur 30 min abgewartet werden müssen und außerdem die erhaltenen Färbungen wesentlich kräftiger sind. Das Absorptionsmaximum von Farbstoff und Farblack lag weiter auseinander, was sich günstig auf die Messung auswirkte[4]. Von F. Richter wurde nur die Abtrennung der

störenden Kationen durch Natronlauge unter definierten Bedingungen übernommen.

Zunächst wurden Versuche mit synthetischen Lösungen von Kupfer und Zink wechselnder Zusammensetzung durchgeführt. — Zur Messung der Färbungen diente ein Weka-Photozellen-Colorimeter nach Havemann mit 6 Volt/15 Watt-Lampe, Linseneinsatz als Kondensor, Interferenzfilter 610 mμ (orange) und 20 mm-Küvetten.

Ausführung.

Kupfer- und Zinklösung (0,05 g Kupfer bzw. Zink in 10 ml) wurden mit ansteigenden Mengen Aluminium-Testlösung (2000—8000 μg Al) versetzt. Die Versuchslösungen waren schwach salpetersauer, das Volumen betrug etwa 20 ml. Sie wurden durch einen Trichter, dessen Spitze auf etwa 0,4 mm Durchmesser ausgezogen war, in ein 250 ml-Becherglas mit 40 ml 10%iger Natronlauge gegossen. Das Becherglas wurde von Hand so bewegt, daß der dünne Strahl der Lösung immer die Peripherie der kreisenden Lauge traf. — Nur auf diese Weise ist gute Reproduzierbarkeit der Meßwerte gewährleistet.

Die Fällung wurde in einen 100 ml-Meßkolben übergespült, dieser mit Wasser aufgefüllt, umgeschüttelt und ein aliquoter Teil abfiltriert. Vom klaren, kupferfreien Filtrat wurden 10 ml ($^1/_{10}$ der angewendeten Menge) in einen 100 ml-Meßkolben pipettiert, mit Salzsäure 1 : 1 gegen Phenolphthalein neutralisiert, eben mit n Natronlauge alkalisch gemacht, mit 20 Tropfen n Salzsäure wieder angesäuert und aufgefüllt.

Von dieser so vorbereiteten Lösung wurden 25 ml in einem 100 ml-Meßkolben mit 10 ml 0,1%iger wäßriger Eriochromcyanin R-Lösung versetzt und 30 min stehen gelassen. Nach dieser Wartezeit wurden 20 ml Natriumacetat-Pufferlösung (p_H-Wert 6,0 $\pm$ 0,1) zugegeben, aufgefüllt und die rote bis violette Lösung gegen eine aluminiumfreie, aber mit allen Chemikalien versetzte Blindlösung gemessen. Die Ergebnisse zeigen Tab. 1 und das Diagramm Abb. 1 (S. 324).

Tabelle 1.

Cu/Zn %/%	Al μg	Meßwert	Extinktion	Cu/Zn %/%	Al μg	Meßwert	Extinktion
	50	225	0,1282		50	224	0,1276
	100	433	0,2702		100	433	0,2702
0/0	150	621	0,4244	63/37	150	621	0,4244
	200	784	0,5865		200	784	0,5865
	250	928	0,7620		250	928	0,7620
	50	224	0,1276		50	226	0,1288
	100	433	0,2702		100	433	0,2702
56/44	150	618	0,4217	70/30	150	618	0,4217
	200	784	0,5865		200	780	0,5821
	250	929	0,7633		250	927	0,7606

Die Ergebnisse sind Mittelwerte aus 3 Meßreihen. Die Streuung lag durchschnittlich bei $\pm$ 3 Trommelteilstrichen, dies entspricht $\pm$ 0,0016 Extinktion.

Die erhaltenen Färbungen blieben mehrere Stunden konstant. Aus dem Diagramm der gefundenen Werte ist ersichtlich, daß trotz Verwendung von monochromatischem Licht die Lichtabsorption der zu messenden Färbung nicht streng das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt. Es muß daher mit einer Einmeßkurve gearbeitet werden. Das ausgefällte Kupferhydroxyd kann, wie ausdrücklich festgestellt wurde, nicht die Ursache einer zusätzlichen Adsorption von Aluminiumsalz sein.

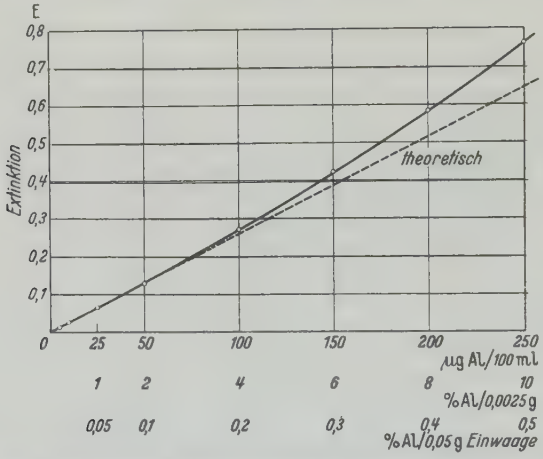


Abb. 1. Aluminium-Bestimmung in Kupfer und Kupferlegierungen mit Eriochromcyanin R. Weka-Colorimeter; Interferenzfilter: 610 mµ; Lampe 6 Volt/15 Watt; Küvette: 20 mm Schichtdicke.

Unter den gewählten Bedingungen kann somit Natronlauge als Trennungsmittel verwendet werden.

Anschließend wurden Sondermessingproben mit verschiedenen Aluminiumgehalten unter den obenbeschriebenen Bedingungen untersucht, deren Aluminiumgehalte nach der Phosphatmethode ermittelt worden waren. Die Ergebnisse zeigt Tab. 2.

Die Abweichungen von den gravimetrisch gefundenen Gehalten betragen höchstens $\pm$ 0,03% Al. Die Übereinstimmung der Werte nach beiden Verfahren ist trotz der wechselnden Zusammensetzung der Legierungen als gut zu bezeichnen.

Die Untersuchungen wurden nun auch auf die Bestimmung sehr kleiner Aluminiumgehalte (von 0,01—0,5%) ausgedehnt.

Es wurden salpetersaure Lösungen von 0,1 g Kupfer mit ansteigenden Aluminiummengen (10—500 µg Al) verwendet. Die Fällung wurde mit 40 ml 5%iger Natronlauge durchgeführt. Nach der aliquoten Filtration wurden 50 ml (= 0,05 g Meßeinwaage) in der angegebenen Weise weiterverarbeitet. Zum Ansäuern wurden nur 5 Tropfen n Salzsäure verwendet.

Somit waren praktisch die gleichen Aluminiummengen bei der Messung anwesend wie beim ersten Versuch. Die erhaltenen Meßwerte gibt Tab. 3 wieder.

Tabelle 2.

Probe	Legierungsbestandteile in %						photometr. gefunden Al %	Mittelwert %
	Cu	Mn	Fe	Ni	Zn	Al		
1	59	2,2	0,5	—	Rest	1,35	1,36 1,36 1,35 1,38 1,35	1,36
2	66	4,1	2,1	—	Rest	6,42	6,39 6,38 6,42 6,38 6,42	6,40
3	59	1,1	1,6	—	Rest	2,23	2,25 2,23 2,26	2,25
4	55	0,7	0,3	2,0	Rest	1,42	1,40 1,41 1,41	1,41
5	55	0,5	0,8	—	Rest	2,43	2,39 2,42 2,39	2,40
6	70	—	0,7	1,0	Rest	0,59	0,59 0,60 0,61	0,60

Tabelle 3.

Cu %	Al µg	Al %	Meßwert	Extinktion
99,99	5	0,01	11	0,0116
99,98	10	0,02	46	0,0243
99,95	25	0,05	116	0,0631
99,90	50	0,10	225	0,1282
99,80	100	0,20	433	0,2702
99,70	150	0,30	619	0,4226
99,60	200	0,40	782	0,5843
99,50	250	0,50	982	0,7620

Die Ergebnisse sind Mittelwerte aus 3 Meßreihen mit einer durchschnittlichen Reproduzierbarkeit von $\pm$ 4 Trommelteilstrichen, entsprechend $\pm$ 0,0021 Extinktion.

Um die Brauchbarkeit dieser Messungen zu prüfen, wurden Kupfer- und Rotgußproben untersucht, deren Aluminiumgehalte ebenfalls gravimetrisch nach der Phosphatmethode ermittelt worden waren. Die Ergebnisse zeigt Tab. 4.

Tabelle 4.

Probe	Legierung	mit Al %	Al photometr. gefunden %
1		0,005	0,004
2	99,9% Cu mit geringen Verunreinigungen . . .	0,015	0,015
3		0,020	0,022
4		0,12	0,10 0,10
4a	Rotguß Rg 10	0,12	0,126* 0,125
4b		0,12	0,125** 0,125
5	Messing mit 54% Cu	0,020	0,022 0,021
6	Messing mit 55% Cu, 1,6% Pb.	0,018	0,018 0,017

* Kupfer und Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt.
** Zinn durch Abdampfen mit Brom-Bromwasserstoffsäure entfernt.

Die Abweichungen betragen höchstens $\pm$ 0,005% Al vom Sollwert. Bei der Probe 4 war von der beim Auflösen ausgefallenen Zinnsäure abfiltriert worden. Die aufgetretene Differenz zwischen den gravimetrisch und photometrisch ermittelten Werten wurde genauer untersucht. Das Kupfer und Zinn wurden gemeinsam durch Schwefelwasserstoff entfernt, dieser verkocht und dann wie beschrieben die Natronlaugetrennung durchgeführt.

Das Ergebnis lag bei 0,125% Al (Probe 4a). Jetzt wurde die bei Versuch 4 ausgefallene und abfiltrierte Zinnsäure mit Brom-Bromwasserstoffsäure behandelt und dabei das Zinn verflüchtigt. — Im Rückstand wurden photometrisch 0,025% Al gefunden. Addiert man den Wert aus der direkten Bestimmung zu diesem (0,10 + 0,025%), so ergibt sich ebenfalls 0,125% Al. Um bei Gegenwart größerer Zinnmengen einwandfreie Aluminiumwerte zu erhalten, muß das Zinn nach den angegebenen Methoden entfernt werden (Wert 4b).

Anschließend sei die Arbeitsvorschrift nochmals kurz wiedergegeben:

Reagenzien: Salpetersäure, 1,4 z. A.;
Natronlauge, 10%ig und n/1;
Salzsäure, 1 : 1 und n/1;
wäßrige 0,1%ige Eriochromcyanin R-Lösung (Merck-Präparat);
Natriumacetat-Pufferlösung: 40 g Natriumacetat + 0,8 ml Essigsäure, 99%ig mit Wasser auf 1000 ml auffüllen (p_H-Wert 6,0 $\pm$ 0,1).

a) Vorschrift für Gehalte von 0,4—10% Aluminium.

0,1 g Einwaage wird im 150 ml-Becherglas mit Uhrglas in 1 ml Salpetersäure (1,4) gelöst, diese Lösung auf etwa 20 ml mit Wasser verdünnt und kurz aufgekocht. *Nach dem Abkühlen* wird diese Lösung durch einen Trichter von 11 cm Durchmesser in ein 250 ml-Becherglas mit 40 ml 10%iger Natronlauge eingebracht, dessen Spitze auf etwa 0,4 mm Durchmesser ausgezogen ist. Die Lauge muß so bewegt werden, daß der Lösungsstrahl immer auf die Peripherie der kreisenden Lauge trifft. Die Fällung wird in einen 100 ml-Meßkolben übergespült, aufgefüllt, umgeschüttelt und aliquot filtriert. Vom klaren Filtrat pipettiert man 10 ml in einen 100 ml-Meßkolben, neutralisiert mit Salzsäure 1 : 1 gegen Phenolphthalein und macht mit n Natronlauge eben alkalisch. Sodann säuert man mit *20 Tropfen* n Salzsäure wieder an und füllt auf. — 25 ml Abnahme (= 0,0025 g Meßeinwaage) werden im 100 ml-Meßkolben mit 10,0 ml Erichromcyanin-Reagenslösung versetzt und mindestens 30 min stehen gelassen. Danach werden 20 ml Pufferlösung (p_H-Wert 6,0) hinzugefügt und die rotviolette Lösung gegen eine genau so behandelte aluminiumfreie Blindlösung bei Interferenzfilter 610 mμ in 20 mm-Küvette gemessen.

b) Für Gehalte von 0,01—0,5% Aluminium.

Es wird wie unter a beschrieben gearbeitet. Die Fällung erfolgt jedoch mit nur 20 ml 10%iger Natronlauge unter Zusatz von 20 ml Wasser. Nach dem aliquoten Filtrieren werden 50 ml (= 0,05 g Meßeinwaage) in einen 100 ml-Meßkolben pipettiert, neutralisiert, eben alkalisch gemacht und mit nur *5 Tropfen* n Salzsäure wieder angesäuert. Danach werden 10,0 ml Reagenslösung hinzugefügt und nach 30 min 20 ml Pufferlösung zugegeben. Es wird gegen eine genau so behandelte Blindlösung gemessen.

Die Aluminiumgehalte für beide Verfahren werden einer Einmeßkurve entnommen, die unter den gleichen Bedingungen aufgestellt worden ist.

Die verwendeten Glasgefäße müssen sorgfältig gereinigt sein! Gegebenenfalls wird ein Aluminiumgehalt der Chemikalien durch Kompensationsmessung ausgeglichen.

Zusammenfassung.

Es wird über eine photometrische Bestimmung des Aluminiumgehaltes von Kupfer und seinen Legierungen mit Eriochromcyanin-R berichtet, die sich schnell mit großer Genauigkeit durchführen läßt. Die Abtrennung der störenden Kationen wird durch Natronlaugefällung unter definierten Bedingungen ausgeführt.

Es können auf diesem Wege Aluminiumgehalte von 0,01—10% bestimmt werden. Die höchste Abweichung von den Sollwerten beträgt ± 0,03% Aluminium. Die Durchführung des Verfahrens beansprucht etwa 3 Std.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. H. Blumenthal für seine Unterstützung bei dieser Arbeit meinen Dank aussprechen. Ferner danke ich Herrn Salewski für seine Hilfe bei der praktischen Durchführung.

Literatur.

[1] Rauch, A.: diese Z. **124**, 17 (2942). — [2] Richter, F.: diese Z. **126**, 426 (1944). — [3] Werner, O., u. W. Corleis: Metall **3**, H. 9/10 (1949). — [4] Werner, O.: Beihefte Z. Ver. dtsch. Chem. Nr. 48, 92 (1944); vgl. diese Z. **128**, 334 (1948).

Dipl.-Chem. H. Pohl, Berlin-Charlottenburg 9, Eichen-Allee 60.

Aus dem Laboratorium der VEITH-Gummiwerke, Höchst/Odw.

Photometrische Titration von Calcium bis zur maximalen Trübung.

Von
HORST FREY.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 26. April 1951.)

In Fortführung unserer Versuche über photometrische Titrationen von Fällungen haben wir Calcium als Oxalat titriert. Die dabei benutzte Anordnung besteht wieder aus dem LANGE-Colorimeter, einer Halbmikro-Bürette, aus welcher das Reagens in die Küvette tropft, und einem mechanischen Rührer, der den auftretenden Niederschlag verteilt.

Modellversuche ohne Magnesium.

Zunächst wurde der in Frage kommende Arbeitsbereich bei Verwendung von Blaugrün-Filtern und 100 ml-Cuvetten gesucht. Dabei zeigte sich, daß bei Verwendung einer Halbmikro-Bürette (Gesamtinhalt 25 ml, graduiert auf 0,05 ml) die optimale Reagenskonzentration bei einer Molarität von 0,01 m bis 0,02 m liegt. Wir haben die hier besprochenen Versuche dann mit einer 0,0125 molaren Ammoniumoxalatlösung durchgeführt. Arbeitsmöglichkeit besteht dann bei einem Verbrauch von 4 bis 10 ml dieser Lösung; der optimale Bereich liegt zwischen 5 und 8 ml, das entspricht etwa 2—4 mg Ca.

Alsbald fanden wir, daß die Titration sowohl in der Kälte wie in der Wärme schlecht „anspringt"; damit ist gemeint, daß nach Zugabe der ersten vier, fünf Tropfen Reagenslösung das Galvanometer nicht zu arbeiten beginnt, also kein Niederschlag entsteht. Dieses Übel war leicht durch Alkoholzugabe zu beheben. Beim Variieren des p_H-Wertes stellte sich heraus, daß man am besten in Gegenwart eines größeren Ammoniaküberschusses titriert.

Zusammenfassend können wir als optimale Bedingungen angeben:

Maßflüssigkeit: 0,0125 m Ammoniumoxalatlösung, 50 ml Äthylalkohol, Isopropylalkohol oder Methanol;

Temperatur des Gemisches zu Beginn der Titration 50—60° C;

Überschuß von 1—2 ml konzentriertem Ammoniak;

Blaugrün-Filter im Colorimeter.

Hinsichtlich des Endpunktes haben wir hier den Fall, daß das Galvanometer einen scharfen Endpunkt anzeigt, der aber nicht mit dem stöchiometrischen Endpunkt übereinstimmt, sondern etwas unter diesem liegt.

Diese Erscheinung wurde studiert, und es wurde dann als vorteilhaft befunden, einen empirischen Korrektionsfaktor von 1,13 zu benutzen. In Tab. 1 geben wir ein paar Titrationsergebnisse an, die zeigen, daß dieser Faktor passend ist.

Tabelle 1. *Titration von Calcium in Abwesenheit von Magnesium. Verbrauch 0,0125 m Ammoniumoxalatlösung in Millilitern nach Subtraktion von 0,2 ml als Korrektur.*

Theoretischer Verbrauch	Praktischer Verbrauch	Nach Multiplikation mit Faktor 1,13
	4,4	5,0
5,0	4,3	4,9
	4,5	5,1
	4,4	5,0
7,0	6,2	7,0
	8,7	9,8
10,0	8,5	9,6
	8,8	10,0
	8,9	10,1

Alkali- und Ammoniumchlorid beeinflussen selbst in relativ großen Mengen weder den Verlauf der Titration noch den Endpunkt, wenn die angegebene Temperatur eingehalten wird.

Beim Endpunkt soll man sich immer erst vergewissern, daß die Nadel des Galvanometers tatsächlich ganz still steht. Dabei titriert man in der Regel 0,2 ml über den Endpunkt hinaus. Diese 0,2 ml werden dann vom Ergebnis abgezogen, und aus der davon resultierenden Zahl wird mit Hilfe des Korrektionsfaktors das Endergebnis errechnet. Die durchschnittliche Fehlerbreite beträgt $\pm 5\%$; führt man jedoch von jeder Probe 3 Titrationen aus, was wir für die praktische Anwendung empfehlen, so kann die Fehlerbreite eingeengt werden.

Modellversuche mit Magnesium.

Es war zu erwarten, daß größere Mengen Magnesium die Titration beeinträchtigen. Das ist denn auch in zweierlei Hinsicht der Fall. Erstens ist der Endpunkt nicht so scharf, obgleich einwandfrei erkennbar; nur ist die Bewegung der Nadel kurz vor dem Endpunkt sehr langsam, und man titriert 0,1 ml mehr über den vom Galvanometer angezeigten Endpunkt hinaus als bei Titrationen ohne Magnesium. Zweitens verschiebt die Anwesenheit größerer Mengen von Magnesium den vom Galvanometer angezeigten Endpunkt selbst in der Weise, daß ein unkontrollierbarer Mehrverbrauch an Reagenslösung erfolgt. Dadurch werden die Ergebnisse unklar. Abb. 1 gibt darüber Auskunft. Solange die Magnesiumkonzentration jedoch nicht höher ist als die Calcium-

konzentration, unterscheiden sich die Titrationsergebnisse nicht von denen, die in Abwesenheit von Magnesium erhalten werden, vorausgesetzt, daß man schnell genug titriert (2 ml/min) und den Endpunkt zeitig erkennt. Wer sich mit Hilfe einiger Übungen mit der Arbeitsweise vertraut macht, wird keine Schwierigkeiten haben.

Bestimmung von Calcium in den Glührückständen vulkanisierter Gummimischungen.

Arbeitsgang: Der nach einer Standardmethode[1] erhaltene Glührückstand wird mit Salzsäure behandelt, und der unlösliche Rückstand sowie Eisen und Zink werden abgetrennt. Dies geschieht alles in der an anderer Stelle von uns beschriebenen Weise[2]. Wenn man die Zinkanthranilatfällung zur quantitativen Bestimmung von Zink nicht braucht, oder wenn man es vorzieht, die Zinkbestimmung in einer speziellen Einwaage volumetrisch durchzuführen, ist es vorteilhaft, die Fällung durch Zentrifugieren abzutrennen. Damit wird Zeit gespart.

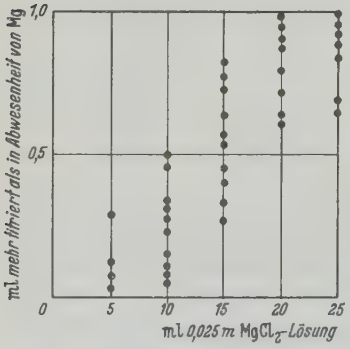


Abb. 1. Unübersichtlicher Mehrverbrauch an Reagenslösung in Anwesenheit größerer Mengen von Magnesium. Titrationen mit je 5 ml 0,0125 m Ca-Lösung.

Das Volumen der von Zink befreiten Lösung sollte höchstens 75 ml betragen; andernfalls muß man so weit eindampfen. Die Lösung wird ganz schwach ammoniakalisch gemacht und, wenn nötig, filtriert; schließlich wird sie quantitativ in einen 100 ml-Meßkolben übergeführt und mit destilliertem Wasser zur Marke aufgefüllt.

Man gibt eine abgemessene Menge dieser Lösung, die etwa 2—4 mg Ca enthalten soll, in eine 100 ml-Cuvette, fügt etwa 1,5 ml konzentriertes Ammoniak zu und füllt mit heißem destilliertem Wasser auf etwa 50 ml auf. Dann werden etwa 50 ml warmer Äthilalkohol zugegeben.

Die Küvette wird sofort in das Meßgerät eingesetzt, der Rührer eingeführt und die Titration begonnen, langsam, Tropfen für Tropfen; die Nadel des Galvanometers wird sich langsam und gleichmäßig bewegen. Sie bleibt sofort stehen, wenn kein Niederschlag mehr auftritt, und sobald man das mit Sicherheit erkannt hat, schließt man den Hahn der Bürette. Von dem Reagensverbrauch substrahiert man 0,2 ml und multipliziert dann mit 1,13. Mit dem so erhaltenen Titrationsergebnis errechnet man den Calciumgehalt der analysierten Probe. Einige Resultate sind in Tab. 2 angegeben.

Tabelle 2. *Einige Ergebnisse von Calciumbestimmungen in vulkanisierten Gummimischungen nach dem angegebenen Verfahren.*

Rezeptwert $CaCO_3$, %	% $CaCO_3$ gefunden	% Fehler
14,6	14,0	— 4
38,6	38,2	— 1
9,1	9,5	+ 4
19,5	19,1	— 2

Diskussion.

Für uns bestand nur die Aufgabe, Calcium in solchen Mischungen zu bestimmen, die kein Magnesium enthalten. Trotzdem haben wir den Einfluß von Magnesium auf das Verfahren untersucht, weil das bei jeder neuen Mitteilung über Calciumbestimmungsverfahren allgemein interessiert. Wir haben gezeigt, daß die beschriebene Methode in Gegenwart von Magnesium nur dann brauchbar ist, wenn die Konzentration des letzteren die des Calciums nicht übersteigt.

Wir empfehlen, den vorgesehenen Korrektionsfaktor vor Übernahme des Verfahrens durch Titration von Lösungen mit bekanntem Calciumgehalt selbst zu bestimmen; ebenso schlagen wir auch hier wieder vor, in einem verdunkelten Raum zu arbeiten, wenn keine zweckentsprechende Verschlußvorrichtung am Colorimeter zur Verfügung steht.

Zusammenfassung.

Calcium kann als Oxalat photometrisch bis zur maximalen Trübung titriert werden. Magnesium soll nicht in höherer Konzentration vorliegen als Calcium.

Über die Anwendung des Verfahrens bei der Analyse vulkanisierter Gummimischungen wurde berichtet. Die Ergebnisse sind gut.

Für ihre Mitarbeit bei den besprochenen Versuchsarbeiten bin ich Fräulein Jutta Schreyer äußerst dankbar.

Literatur.

[1] Amer. Soc. Testing Materials, 1946 Standards, Part III B, Designation D 297 — 43 T, p. 949. — [2] Frey, H.: Analytica Chimica Acta **5**, 313 (1951).

Horst Frey, Neustadt/Odenwald.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der vormaligen Deutschen Technischen Hochschule in Brünn.

Cerimetrische Bestimmung von Eisen unter Verwendung von Thiosulfat als Reduktionsmittel für Eisen (III)-Salz. II.

Von

R. Lang und I. Fürstenau.

(Eingegangen am 2. Mai 1951.)

Einfluß von Fremdstoffen.

Chlorid und Kupfersalz.

Wir setzen Teil I dieser Arbeit[1], der die Eisenbestimmung bei Abwesenheit von reaktionsfremden Stoffen zum Gegenstand hat, als bekannt voraus und knüpfen an das kupferkatalytische Verfahren mit der

Fragestellung an, ob dieses auch in salzsaurer Lösung durchführbar bzw. ob es mit der Anwesenheit von Chlor-Ion verträglich ist. Diese Frage ist für salzsaure Lösungen zu verneinen. Sehr kleine Kupfermengen, bis etwa zu 0,5 mg, stören noch nicht merklich. Größere Kupfermengen aber verursachen bei der Oxydation des Thiosulfatüberschusses durch selenige Säure in salzsaurer Lösung (z. B. bei Vorhandensein von 5 ml konz. Salzsäure auf 200 ml Eisenlösung) eine reichliche Ausscheidung von Selen. Salzsäure bzw. Chlor-Ion zersetzt nämlich den Thiosulfato-Cu(I)-Komplex nach

$$[Cu_2(S_2O_3)_2]'' + 4\,Cl' \rightleftharpoons 2\,[CuCl_2]' + 2\,S_2O_3''. \qquad (1)$$

Selenige Säure oxydiert dann in zwei nebeneinander mit unterschiedlicher Geschwindigkeit ablaufenden Vorgängen gemäß

$$4\,[CuCl_2]' + SeO_3'' + 6\,H^{\cdot} = 4\,Cu^{\cdot\cdot} + 8\,Cl' + Se + 3\,H_2O \qquad (2)$$

$$4\,S_2O_3'' + SeO_3'' + 6\,H^{\cdot} = S_4O_6'' + S_4SeO_6'' + 3\,H_2O. \qquad (3)$$

Dies hat zur Folge, daß das nach (2) entstehende Selen nicht oder nur recht unvollständig in das nach (3) sich bildende Tetrathionat eingebaut wird. Das Selen scheidet sich aus und macht als rote Suspension die Titration unmöglich.

Günstiger sind die Verhältnisse beim kupferkatalytischen Verfahren in schwefelsaurer alkalichloridhaltiger Lösung. Tab. 1 zeigt Analysen, die gemäß Arbeitsvorschrift 4[2], jedoch in Gegenwart von Ammoniumchlorid ausgeführt wurden. Bis 0,5 g NH_4Cl stören nicht. Auch in Gegenwart von 1 g NH_4Cl scheidet sich noch kein Selen aus. Jedoch wird bei

Tabelle 1.

Angewendet							Vor dem Titrieren gestanden	0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung	
NH_4Cl	$FeNH_4(SO_4)_2$-Lösung	0,1 m $CuSO_4$-Lösung	5 n H_2SO_4	H_2O	n $Na_2S_2O_3$-Lösung	0,5 m SeO_2-Lösung		Verbraucht	Berechnet
g	ml						min	ml	
0,5							15	25,41	
0,5							15	25,41	
0,75							15	25,35	
1							5	25,39	
1	25	5	17,5	152,5	10	10	10	25,34	25,39
1							15	25,32	
1							20	25,30	
1							25	25,29	
5							Selenausscheidung, nicht titrierbar		

längerem Stehen der Lösung vor dem Titrieren etwas $Fe^{\cdot\cdot}$ reoxydiert, wohl weil durch Chlor-Ion das Gleichgewicht

$$Fe^{\cdot\cdot} + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftharpoons Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Cu^{\cdot}$$

zufolge der Bildung von $[CuCl_2]'$ nach rechts verlegt wird und $[CuCl_2]'$ der Oxydation durch den Luftsauerstoff unterliegt. Bei Anwesenheit von 5 g NH_4Cl kommen die Vorgänge (1) bis (3) schon so stark zur Geltung, daß die Titration nicht mehr ausgeführt werden kann.

Für die Eisenbestimmung nach dem kupferkatalytischen Verfahren in Gegenwart von viel Chlorid ergibt sich hieraus die Regel, den Chloridgehalt durch Eindampfen der Probelösung mit Schwefelsäure weitgehend herabzusetzen. Man kann den Chloridgehalt auch hinreichend vermindern, indem man $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot}$ gemeinsam mit Lauge oder Ammoniak fällt, den Niederschlag abfiltriert und, ohne ihn vorher auszuwaschen, in Schwefelsäure löst. Statt zu filtrieren, kann man rascher zentrifugieren und die überstehende Lösung abhebern.

Nitrat.

Verfahren ohne Kupferkatalyse. Große Mengen von Nitrat sind ohne Einfluß in schwach saurer Lösung. Wir erhielten bei der Eisenbestimmung nach Arbeitsvorschrift 2^2, jedoch in Gegenwart von 5—10 g Ammoniumnitrat richtige Ergebnisse, wenn wir die Eisenalaunlösung vor der Reduktion mit nur 1,5—2 ml 5 n Schwefelsäure ansäuerten. Erst unmittelbar vor der Titration säuerte man mit Salzsäure stärker an. Unter den gleichen Arbeitsbedingungen waren die Eisenwerte genau, wenn die Eisenlösung außer Ammoniumnitrat noch 5—10 g Ammoniumchlorid enthielt. Bei Versuchen mit der zehnfachen Anfangskonzentration an Schwefelsäure erhielt man Unterwerte. Dies ist verständlich, denn hohe Acidität und die durch diese bedingte längere Reaktionszeit begünstigen die Oxydation von Eisen(II)-Salz durch Nitrat gemäß

$$3\,Fe^{\cdot\cdot} + NO_3' + 4\,H^{\cdot} = 3\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + NO + 2\,H_2O. \qquad (4)$$

NO verflüchtigt sich zum Teil und unterliegt teilweise der Oxydation durch Luft, wodurch sich der Reduktionswert des Systems (4) gegen Cer(IV)-sulfat vermindert.

Nach dem Dargelegten kann folgende Arbeitsvorschrift zur Bestimmung von Eisen in salpetersauren Lösungen und in Königswasserlösungen gelten. Man verdünnt die konzentriert saure Eisenlösung mit Wasser auf das fünffache Volumen, kocht die Stickoxyde fort, kühlt die Lösung ab, versetzt mit Ammoniak bis eben zur bleibenden Trübung und macht die Flüssigkeit durch Zusatz von 1,5—2 ml 5 n Schwefelsäure wieder klar. Man kühlt neuerdings auf etwa 16° C ab, verdünnt auf 200 ml und verfährt weiter gemäß Arbeitsvorschrift 2^2. Auf diese Weise bestimmte man Eisen in Gemischen aus 25 ml Eisen(III)-chloridlösung, 15 ml Salzsäure (1,19) und 5 ml Salpetersäure (1,42). Man verbrauchte in 2 Versuchen 25,16 und 25,15 ml 0,1 n $Ce(SO_4)_2$Lösung, statt wie berechnet 25,15 ml.

Kupferkatalytisches Verfahren. Auch dieses Verfahren muß bei Anwesenheit größerer Nitratmengen in möglichst schwach saurer Lösung ausgeführt werden. Es kommt daher nur Arbeitsvorschrift 4^2 in Frage.

Dabei muß man zusätzlich noch Harnstoff anwenden, um die niederen Stickoxyde zu zerstören, die durch Einwirkung von Nitrat auf intermediär gebildetes Cu(I)-Salz entstehen. Man erhält Überwerte, wenn die niederen Stickoxyde nicht beseitigt werden, weil diese, sofern sie nicht nach Vorgang (4), sondern zufolge von Reaktion (5)

$$3\,Cu^{\cdot} + NO_3' + 4\,H^{\cdot} = 3\,Cu^{\cdot\cdot} + NO + 2\,H_2O \qquad (5)$$

gebildet werden, den Reduktionswert des ganzen Systems erhöhen. Analysen nach Arbeitsvorschrift 4[2] enthält Tab. 2.

Tabelle 2.

Angewendet				Vor dem Titrieren gestanden	0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung	
$FeNH_4(SO_4)_2$-Lösung	5 n H_2SO_4	NH_4NO_3	$CO(NH_2)_2$		Verbraucht	Berechnet
ml		g		min	ml	
25	17,5	2	2	15	25,40	25,39
	17,5	2	2	15	25,40	
	17,5	5	2	15	25,44	
	17,5	5	2	15	25,48	
	5	5	2	30	25,41	
	5	5	2	30	25,40	
	5	10	2	30	25,39	
	5	10	2	30	25,40	

Phosphorsäure.

Größere Mengen Phosphorsäure begünstigen die Oxydation von Eisen(II)-Salz durch den Luftsauerstoff. Deswegen wird man vor allem die rasch durchführbaren kupferkatalytischen Verfahren zur Eisenbestimmung in phosphorsäurehaltigen Lösungen heranziehen.

Immerhin läßt auch Arbeitsvorschrift 2[2] (ohne Kupferkatalyse) die Bestimmung von Eisen in Gegenwart von 1 ml sirupöser Phosphorsäure zu. Nach dieser Methode gaben Gemische aus 25 ml Eisenalaunlösung und 1 ml sirupöser Phosphorsäure in 2 Versuchen den Verbrauch von 25,39 ml und 25,38 ml 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung statt des berechneten von 25,39 ml. Dabei reduzierte man bis zur auftretenden Opalescenz, weil in Gegenwart von Phosphorsäure die Kakothelinreaktion zu früh eintreten kann[3]. Vor der Titration säuerte man mit 40 ml konzentrierter Salzsäure an. Durch starkes Ansäuern verhindert man, daß der Farbwechsel von Ferroïn zufolge der Anwesenheit von Phosphorsäure bis über den Äquivalenzpunkt hinaus verzögert wird.

Selen, Tellur und Mangan.

Selensäure und Tellursäure sind ohne Einfluß auf die Eisenbestimmung. Auch selenige Säure stört nicht. Nur ist zu berücksichtigen, daß diese nach (3) Thiosulfat verbraucht, weswegen entsprechend mehr

Thiosulfat zu verwenden ist. Da selenige Säure vor dem Eisen(III)-Salz reduziert wird, wenn kein Kupfersalz vorhanden ist, bemißt man die zur Fe(III)-Reduktion bei den Verfahren ohne Kupferkatalyse anzuwendende Thiosulfatmenge von der Violettfärbung der Probelösung an. Ist Kupfersalz zugegen, dann oxydiert man selenige Säure zweckmäßig zu Selensäure mit Hilfe von Permanganat, ehe man Thiosulfat zusetzt. Tellurige Säure ist immer zunächst zu oxydieren, da anderenfalls zufolge der Umsetzung mit Thiosulfat elementares Tellur ausgeschieden wird, das keine dem Selenopentathionat analoge Verbindung gibt und darum stört. Selensäure und Tellursäure reagieren nicht mit Thiosulfat.

Vorschrift. Das etwa neutrale bis schwach saure Lösungsgemisch aus Eisen(III)-Salz, seleniger und telluriger Säure versetzt man mit Permanganatlösung, bis ein bleibendes Tiefviolett neben Mangandioxyd zu erkennen ist. Dann säuert man mit 10 ml halbkonzentrierter Salzsäure oder 15 ml 5 n Schwefelsäure an und beseitigt die höheren Manganstufen durch tropfenweisen Zusatz von n Thiosulfatlösung. Anschließend bestimmt man Eisen, falls die Lösung chloridhaltig ist, nach Arbeitsvorschrift 1[2], sonst nach einer der Arbeitsvorschriften 2—5[2]. Beleganalysen enthält die Tab. 3. Die genauen Ergebnisse beweisen gleichzeitig, daß Mangan in beliebiger Oxydationsstufe die Eisenbestimmung nicht stört.

Tabelle 3.

Angewendet				0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung		Gearbeitet nach Arbeitsvorschrift
$FeCl_3$-Lösung	$FeNH_4(SO_4)_2$-Lösung	0,1 n SeO_2-Lösung	0,1 n K_2TeO_3-Lösung	Verbraucht	Berechnet	
ml				ml		Nr.[2])
25	—	20	10	25,15	25,15	1
25	—	10	20	25,16	25,15	1
—	25	10	10	25,41	25,39	2
—	25	10	10	25,41	25,39	2
—	25	10	10	25,41	25,39	4
—	25	10	10	25,41	25,39	4
—	25	10	10	25,40	25,39	5
—	25	10	10	25,41	25,39	5

Chrom, Wolfram und Uran.

Die Eisenbestimmung ist in Gegenwart dieser Metalle gut durchführbar. Cr(III) und U(VI) machen keine Änderung der Arbeitsvorschriften nötig. Cr(VI) bedingt durch seine Reduktion zu Cr(III) einen Mehrverbrauch an Thiosulfat. Störungen zufolge koordinativer Bindung von Thiosulfat an Chrom(III)-Salz wurden nicht beobachtet. W(VI) ist durch Weinsäure in Lösung zu halten. Weinsäure erfordert aus dem gleichen Grunde wie Phosphorsäure starkes Ansäuern mit Salzsäure oder Schwefelsäure vor der Titration oder doch vor dem Titrationsende. Beleganalysen in Tab. 4.

Tabelle 4.

Angewendet						0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung		Gearbeitet nach Arbeitsvorschrift
$FeCl_3$-Lösung	$FeNH_4(SO_4)_2$-Lösung	0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung	0,1 m Na_2WO_4-Lösung	0,1 m UO_2SO_4-Lösung	Weinsäure	Verbraucht	Berechnet	
ml					g	ml		Nr.[2])
25	—	30	—	—	—	25,16	25,15	1
—	25	30	—	—	—	25,40		2
—	25	30	—	—	—	25,39	25,39	3
—	25	30	—	—	—	25,39		4
—	25	30	—	—	—	25,40		5
25	—	—	10	—	1,5	25,16	25,15	1
25	—	—	20	—	1,5	25,16		1
—	25	—	10	—	1,5	25,39		2
—	25	—	20	—	1,5	25,39		2
—	25	—	10	—	1,5	25,39	25,39	3
—	25	—	10	—	1,5	25,40		4
—	25	—	20	—	1,5	25,40		4
—	25	—	10	—	1,5	25,41		5
25	—	—	—	10	—	25,16	25,15	1
—	25	—	—	10	—	25,41		2
—	25	—	—	10	—	25,41		2
—	25	—	—	20	—	25,40		2
—	25	—	—	20	—	25,42	25,39	3
—	25	—	—	10	—	25,41		4
—	25	—	—	10	—	25,41		4
—	25	—	—	20	—	25,42		4

Molybdän.

Eisen ist in Gegenwart nicht zu großer Mengen von Molybdän, wenn etwa nicht mehr als 0,02 g Mo in Form von Molybdat vorliegen, nach den Arbeitsvorschriften 1 und 2[2] genau zu bestimmen. Neben größeren Mengen Molybdän läßt sich Eisen wie folgt gut bestimmen:

Die schwach saure, molybdathaltige Eisen(III)-chlorid-, Eisen(III)-sulfat- oder Eisen(III)-nitratlösung versetzt man mit Natriumbicarbonat, bis eben eine gelbe Trübung von Eisenmolybdat bestehen bleibt. Man verdünnt auf 200 ml, fügt 10 ml n Thiosulfatlösung und tropfenweise halbkonzentrierte Salzsäure oder milliliterweise 5 n Schwefelsäure zu, bis die Trübung verschwunden ist. Nun wartet man ab, bis die Lösung einen ganz schwach grünlichen Farbton angenommen hat, verdünnt sofort auf 400 ml, fügt 10 ml 0,5 m SeO_2-Lösung zu, wartet, bis der SO_2-Geruch verschwunden ist, läßt noch weitere 5—10 min stehen, fügt 2 Tropfen 0,01 n Ferroïnlösung und 20 ml konzentrierte Salzsäure zu und titriert mit 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung. Solche Bestimmungen zeigt Tab. 5. Der grünliche Farbton nach der Reduktion rührt von einer Spur Molybdänblau her, die aber die Ergebnisse nicht merklich beeinflußt.

Die kupferkatalytischen Verfahren sind in Gegenwart von Molybdat nicht anwendbar, weil Kupfersalz die Reduktion von Molybdat durch

Thiosulfat katalysiert und weil in stärker saurer Lösung Molybdän zum Teil sulfidisch gefällt wird.

Tabelle 5.

Angewendet	0,1 m Na_2MoO_4-Lös.	ml	20	20	20	20	20	20
	$FeCl_3$-Lösung . . .	ml	25	25	—	—	—	—
	$FeNH_4(SO_4)_2$-Lös. .	ml	—	—	25	25	25	25
Verbraucht	0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lös.	ml	25,15	25,16	25,39	25,41	25,45	25,38
Berechnet		ml	25,15	25,15	25,39	25,39	25,39	25,39

Vanadin.

Nach G. H. Walden, L. P. Hammett und S. M. Edmonds[4] erfordert die Titration von Eisen(II)-Salz in Gegenwart von Vanadylsalz eine Schwefelsäurekonzentration von wenigstens 10 n, wenn man Ferroin als Indikator verwendet. Diesem Erfordernis trägt folgende Arbeitsvorschrift Rechnung:

Das schwach saure, chlorid- und nitratfreie Lösungsgemisch aus Eisen(III)-sulfat und Vanadinsäure von 50 ml Volumen versetzt man tropfenweise mit n Thiosulfatlösung bis zur Reinblaufärbung und dann noch mit 10 ml auf einmal. Nach beendeter Reduktion fügt man 10 ml 0,5 m SeO_2-Lösung zu und läßt stehen, bis der Geruch von Schwefeldioxyd verschwunden ist. Dann kühlt man auf 0° C ab, fügt 100 ml eiskalter halbkonzentrierter Schwefelsäure zu, kühlt neuerdings ab, versetzt mit 2 Tropfen 0,01 n Ferroïnlösung und titriert mit 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung. Bei Anwendung dieses Verfahrens auf Gemische aus 25 ml Eisenalaunlösung und 15 ml 0,2 n Vanadatlösung verbrauchte man in 2 Versuchen 25,38 und 25,41 ml 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung, statt wie berechnet 25,39 ml.

Das kupferkatalytische Verfahren nimmt folgende Gestalt an: Das Lösungsgemisch aus Eisen(III)-sulfat und Vanadat, das 3—6 ml 5 n Schwefelsäure enthalten soll, versetzt man mit 5—10 ml 0,1 m $CuSO_4$-Lösung, verdünnt auf 50 ml, fügt 10 ml Thiosulfatlösung zu, schwenkt kurz um und versetzt sofort mit 10 ml 0,5 m SeO_2-Lösung. Nach 10—15 min kühlt man gegen 0° C ab und fügt ein eiskaltes Gemisch aus 50 ml 0,1 n Eisenalaunlösung und 50 ml konzentrierter Schwefelsäure zu, kühlt neuerdings ab, fügt 2 Tropfen 0,01 n Ferroïnlösung zu und titriert mit 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung. Der Zusatz der Eisenalaunlösung verhindert die anderenfalls in der stark schwefelsauren Lösung in Gegenwart von Cu(II)-Salz stattfindende Oxydation von Eisen(II)-Salz durch den Luftsauerstoff. Nach dieser Vorschrift ergab sich bei der Analyse von Gemischen gleicher Zusammensetzung wie vorhin der Verbrauch von 25,40 und 25,39 ml 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung statt des berechneten von 25,39 ml.

Molybdän, Wolfram, Vanadin und Kupfer.

Die gleichzeitige Anwesenheit größerer Mengen dieser Metalle in Lösungsgemischen läßt die Eisenbestimmung nach einer der bisher gegebenen Anweisungen nicht zu. Man kann aber die Mengen von Molybdän, Wolfram und Vanadin bis auf nicht mehr störende Anteile vermindern, indem man das Lösungsgemisch mit überschüssiger Lauge fällt, die ausgeschiedenen Hydroxyde von Eisen und Kupfer abfiltriert, ohne sie jedoch auf dem Filter zu sammeln, die Hydroxyde 2 mal mit

Lauge wäscht und sie schließlich wieder in verdünnter Schwefelsäure löst. Nun kann man das Eisen nach einem der kupferkatalytischen Verfahren bestimmen.

Wir erhielten bei solcher Behandlung eines Gemisches aus 25 ml $FeNH_4(SO_4)_2$-Lösung, 10 ml 0,1 m $CuSO_4$-Lösung, 10 ml 0,1 m Na_2WO_4-Lösung, 10 ml Na_2MoO_4-Lösung und 10 ml 0,1 m Na_3VO_4-Lösung und bei anschließender Eisenbestimmung nach Arbeitsvorschrift 4^2 in 3 Versuchen den Verbrauch von 25,37, 25,39 und 25,42 ml 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung statt des berechneten von 25,39 ml. 15—20 sec nach dem Austitrieren rötete die Lösung nach. Offenbar enthielt sie noch etwas Vanadylsalz, das bei einer mittleren Acidität Ferriin reduziert.

Nickel und Kobalt.

Nickelsalze stören die Eisenbestimmung in keinem Fall. Auch Kobaltsalze sind kein Hindernis, solange diese die Lösung nur mäßig rosa färben. Die durch intensive Rotfärbung von Kobaltsalzen höherer Konzentration verursachte Störung kann umgangen werden, wenn man bei der Titration Diphenylaminblau als Indicator verwendet.

Den Indicator bereitet man, indem man 3 Tropfen einer 1%igen Diphenylaminlösung mit 2 ml verdünnter Schwefelsäure und etwas Bleidioxyd schüttelt und sodann vom Ungelösten abfiltriert. Das tiefblaue Filtrat gießt man zu der titrationsreifen Eisenlösung, die den Indicator sofort umfärbt, und titriert mit 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung, bis die zwischendurch sich wieder zeigende Blaufärbung nur noch langsam verschwindet. Jetzt fügt man 5 ml sirupöse Phosphorsäure zu und titriert auf bleibendes Tiefblau aus. Eine Indicatorkorrektur ist nicht erforderlich, da der Indicator in der gleichen Form zur Lösung gefügt wird, in der er am Ende der Titration erscheint. Man bestimmte Eisen in Gemischen aus 25 ml Eisen(III)-chloridlösung und 50 ml 0,1 m Kobaltsulfatlösung nach den Arbeitsvorschriften 1 und 4^2, jedoch bei Anwendung von Diphenylaminblau an Stelle von Ferroin als Indicator. Man verbrauchte in zwei Versuchen 25,16 ml und 25,15 ml 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung, statt wie berechnet 25,15 ml.

Quecksilber und Silber.

Quecksilber- und Silbersalze stören und sind daher abzutrennen. In einem Lösungsgemisch aus Eisen(III)-chlorid und Quecksilber(II)-chlorid bestimmt man Eisen zweckmäßig wie folgt: Man versetzt das Lösungsgemisch mit 10 ml halbkonzentrierter Salzsäure, verdünnt auf 200 ml, fügt 10 ml n Thiosulfatlösung zu, kocht 15 min, filtriert vom ausgeschiedenen HgS ab, wäscht aus, verdünnt das Filtrat auf 400 ml, kühlt ab, versetzt mit 10 ml 0,5 m SeO_2-Lösung, läßt stehen, bis der SO_2-Geruch verschwunden ist, fügt nach weiteren 10 min 2 Tropfen 0,01 n Ferroïnlösung und 20 ml konzentrierte Salzsäure zu und titriert mit 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung. Nach diesem Verfahren ergab die Eisenbestimmung in Gemischen aus 25 ml Eisen(III)-chloridlösung und 10 ml 0,1 m Quecksilber(II)-chloridlösung in 2 Versuchen den Verbrauch von 25,14 ml und 25,16 ml 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung statt des berechneten von 25,15 ml. Gegebenenfalls auch anwesendes $Ag^{\cdot}$- oder $Cu^{\cdot\cdot}$-Ion werden quantitativ als Ag_2S bzw. Cu_2S mitgefällt und abgetrennt. Silber-Ion allein trennt man einfacher als AgCl ab.

Blei und Wismut.

Blei stört nicht. In seiner Gegenwart läßt sich Eisen nach allen 5 Arbeitsvorschriften[2] bestimmen. In schwefelsaurer Lösung scheidet

sich Blei natürlich als Sulfat ab, das aber nicht weiter hinderlich ist, wenn es aus verdünnter Lösung gefällt wird. In Lösungen, die man durch Abrauchen mit Schwefelsäure erhält, führt die unmittelbare Eisenbestimmung zu Unterwerten, weil das Bleisulfat in diesem Falle beträchtliche Eisenmengen festhält. Beleganalysen mit nicht abgerauchten Proben in Tab. 6. Bei Anwesenheit von Wismut soll die Eisenbestimmung in nicht zu schwach saurer Lösung ausgeführt werden, um die Fällung basischer Wismutsalze hintanzuhalten. In Chloridlösungen der Metalle kann man nach Ansäuern mit 15—30 ml halbkonzentrierter Salzsäure Eisen nach Arbeitsvorschrift 1[2] bestimmen. Zur Feststellung der beendeten Reduktion von Fe(III)-Salz verwendet man hier zweckmäßig Kakothelin als Indikator. In schwefelsaurer, chlorid- und nitratfreier Lösung wird man vor allem eines der kupferkatalytischen Verfahren, das die Eisenbestimmung in stark saurer Lösung zuläßt, zur Analyse heranziehen. Geeignet sind die Arbeitsvorschriften 3 und 5. Bei Verfahren 5 fällt nach Zusatz der selenigen Säure Wismutselenit aus, das die nachfolgende Titration jedoch nicht stört. Die Ergebnisse sind zufriedenstellend, wie aus Tab. 6 zu entnehmen ist.

Tabelle 6.

Angewendet					0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung		Gearbeitet nach Arbeitsvorschrift
$FeCl_3$-Lösung	$FeNH_4(SO_4)_2$-Lösung	0,1 m $Pb(NO_3)_2$-Lösung	0,1 m $BiCl_3$-Lösung	0,1 m $Bi_2(SO_4)_3$-Lösung	Verbraucht	Berechnet	
ml					ml		Nr.[2])
25	—	10	—	—	25,14	25,15	1
—	25	10	—	—	25,40	25,39	2
—	25	20	—	—	25,37	25,39	2
—	25	10	—	—	25,38	25,39	4
—	25	20	—	—	25,37	25,39	4
—	25	10	—	—	25,40	25,39	3
—	25	20	—	—	25,40	25,39	3
25	—	—	10	—	25,16	25,15	1
25	—	—	20	—	25,15	25,15	1
	25	—	—	10	25,40	25,39	3
	25	—	—	20	25,39	25,39	3
	25	—	—	10	25,40	25,39	5
	25	—	—	20	25,41	25,39	5

Zinn.

Zinn stört nicht bei Anwesenheit von Weinsäure.

Wir machten Versuche mit Lösungsgemischen aus 25 ml $FeCl_3$-Lösung und Pinksalz unter Zusatz von Weinsäure. Die Analyse gemäß Arbeitsvorschrift 1[2] ergab den Verbrauch von 25,16 ml und 25,17 ml 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung statt des berechneten von 25,15 ml. Weiter verbrauchte man bei der Analyse von Gemischen

aus je 25 ml Eisenalaunlösung und weinsäurehaltigen Lösungen von Zinn(IV)-sulfat gemäß den Arbeitsvorschriften 2, 3 und 4[2] 25,41 bzw. 25,42 ml und 25,40 ml 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung, statt wie berechnet 25,39 ml. Der Weinsäure wegen säuerte man vor dem Tritrationsende besonders stark an. Ein weißer Niederschlag, der nach Zusatz der selenigen Säure ausfiel, störte nicht weiter.

Arsen und Antimon.

Wir erhielten bei der Eisenbestimmung in Gemischen aus 25 ml Eisen(III)-chloridlösung und 10 ml 0,1 n Arsenitlösung genaue Werte, wenn wir die gemäß Arbeitsvorschrift 1[2] behandelte Probe vor der Titration auf 0° C abkühlten. Beim Titrieren der tief gekühlten Probe mit $Ce(SO_4)_2$-Lösung wird nur Fe(II) oxydiert. In schwefelsaurer, chloridfreier Lösung kann man bei gewöhnlicher Temperatur titrieren und nach Belieben eines der Verfahren 2, 3, 4 und 5[2] anwenden. Analysen dieser Art sind in Tab. 7 zusammengestellt. In Gegenwart größerer

Tabelle 7.

Angewendet						0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung		Gearbeitet nach Arbeitsvorschrift Nr. [2]
$FeNH_4(SO_4)_2$-Lösung	0,1 n As(III)-Lösung	0,1 n As(V)-Lösung	0,1 n Sb(III)-Lösung	0,1 n Sb(V)-Lösung	n $Na_2S_2O_3$-Lösung	Verbraucht	Berechnet	
ml						ml		
25	10	—	—	—	10	25,40	25,39	2
	—	10	—	—	10	25,38		2
	10	—	—	—	15	25,41		2
	—	10	—	—	15	25,39		2
	40	—	—	—	15	25,39		2
	—	40	—	—	20	25,41		2
	10	—	—	—	15	25,37		3
	—	10	—	—	15	25,38		3
	40	—	—	—	15	25,36		3
	—	40	—	—	15	25,41		3
	10	—	—	—	10	25,40		4
	—	10	—	—	10	25,39		4
	40	—	—	—	15	25,39		4
	—	40	—	—	15	25,40		4
	40	—	—	—	15	25,41		5
	—	40	—	—	15	25,40		5
	—	—	10	—	10	25,40		2
	—	—	—	10	10	25,40		2
	—	—	40	—	15	25,41		2
	—	—	—	40	20	25,41		2
	—	—	10	—	10	25,38		3
	—	—	—	10	10	25,38		3
	—	—	40	—	10	25,39		3
	—	—	—	40	10	25,39		3
	—	—	10	—	10	25,39		4
	—	—	40	—	15	25,38		4
	—	—	40	—	15	25,39		5

Arsenmengen empfiehlt es sich, die Thiosulfatmenge und dementsprechend die Menge der selenigen Säure zu erhöhen. Ein Teil des Thiosulfats wird gegebenenfalls zur Reduktion von As(V) verbraucht, ein anderer erleidet katalytische Umwandlung zu Pentathionat[5]. Versuche, anschließend an die Eisenbestimmung As(III) unter Anwendung der Osmiumkatalyse zu titrieren, scheiterten. Infolge ständigen Nachrötens bis weit über den Äquivalenzpunkt hinaus war das Titrationsende nicht festzustellen. Die Nacheinanderbestimmung gelingt nach einem anderen, kürzlich mitgeteilten Verfahren[6].

Die Eisenbestimmung im Beisein von Antimon kann bei gewöhnlicher Temperatur in schwefelsaurer, chloridfreier, weinsäurehaltiger Lösung nach den Arbeitsvorschriften 2—5[2] ausgeführt werden. Die Verfahren 2, 4 und 5 erfordern starkes Ansäuern mit halbkonzentrierter Schwefelsäure zumindest vor dem Titrationsende. Säuert man schon vor Beginn der Titration stark an, so ist es bei Verfahren 4 und 5 zweckmäßig, noch vor dem Säurezusatz etwas Eisenalaun zur Probelösung zu fügen, um dem durch Kupfersalz beschleunigten Einfluß von Luftsauerstoff entgegenzuwirken. Beleganalysen in Tab. 7. In dieser sind unter As(III) Natriumarsenit-, unter As(V) Natriumarsenat-, unter Sb(III) Brechweinstein- und unter Sb(V) weinsäurehaltige Kaliumantimonat-Lösung zu verstehen.

Zusammenfassung.

Die cerimetrische Eisenbestimmung unter Verwendung von Thiosulfat als Reduktionsmittel für Eisen(III)-Salz ist durchführbar, wenn Mangan, Chrom, Wolfram, Uran, Molybdän, Vanadin, Nickel, Kobalt, Kupfer, Blei, Wismut, Zinn, Arsen, Antimon, Selen, Tellur, Nitrat oder Phosphorsäure als Begleitstoffe des Eisens vorhanden sind. Die Menge der Schwermetalle, deren Einfluß geprüft wurde, betrug meist 0,1—0,3 g je Versuch. Nitrat und Phosphorsäure sind selbst in Mengen von mehreren Gramm unschädlich. Nötigenfalls sind die für reine Eisenlösungen gültigen Arbeitsvorschriften zu modifizieren. Die Abänderungen werden angegeben. Silber und Quecksilber sind vor der Eisenbestimmung abzutrennen.

Literatur.

[1] Lang, R., u. I. Fürstenau: diese Z. **133**, 163 (1951). — [2] Vgl. Teil I dieser Arbeit a. a. O. — [3] Lang, R.: diese Z. **128**, 167 (1948). — [4] Walden, G. H., L. P. Hammett u. S. M. Edmonds: J. Amer. Chem. Soc. **56**, 350 (1934). — [5] Vgl. A. Kurtenacker, „Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels". Stuttgart: Verlag F. Enke. Daselbst weitere Literatur. — [6] Lang, R., u. I. Fürstenau: diese Z. **133**, 72 (1951).

Prof. Dr. R. Lang, Waiblingen, Römerweg 10.

Aus dem Städtischen
Lebensmitteluntersuchungsamt und Institut für Lebensmittelchemie Gelsenkirchen.

Über die Oxydation der Ascorbinsäure.

Von
R. Strohecker und Fr. Matt.

(Eingegangen am 9. Mai 1951.)

Einleitung.

Bei der vorliegenden Arbeit interessierten sich die Verfasser für die Oxydationsprodukte der Ascorbinsäure, insbesondere für die Erfassung und quantitative Ermittlung der Oxalsäure. Es lag nämlich nahe, daß durch die quantitative Erfassung der Oxalsäure Rückschlüsse auf die Bildung von Threonsäure usw. gezogen werden könnten. Bekanntlich ist das erste Oxydationsprodukt der Ascorbinsäure die Dehydroascorbinsäure. Auf der Oxydation zu Dehydroascorbinsäure beruht die quantitative Bestimmung der Ascorbinsäure überhaupt. Tillmans und seine Schüler benutzten als Oxydationsmittel 2,6-Dichlorphenolindophenol. Dieses Verfahren wurde später von Strohecker und Vaubel[1] verbessert.

Die Bestimmung der Ascorbinsäure nach Tillmans zeigt sehr gute Ergebnisse bei der Titration reiner Ascorbinsäure. Handelt es sich jedoch um die Ermittlung der Ascorbinsäure in pflanzlichem oder tierischem Material, so wird die Methode ungenau, da noch andere reduzierende Stoffe vorhanden sein können, die dann Ascorbinsäure vortäuschen. In diesem Fall muß man daher vor der Titration mit 2,6-Dichlorphenolindophenol die vorhandenen reduzierenden Stoffe entfernen, was jedoch selten quantitativ gelingt.

Weiterhin bereitet dem wenig Geübten die Endpunktsbestimmung bei der Titration mit 2,6-Dichlorphenolindophenol Schwierigkeiten, da meistens gegen Ende der Titration ein Ziehen zu beobachten und dazu noch der schwache Farbton beim Umschlagpunkt sehr schwer zu erkennen ist. Im hiesigen Institut wurde daher ein Verfahren der Rücktitration ausgearbeitet, das den Umschlagpunkt von Blau zu Farblos bzw. zur ursprünglichen Farbe des Pflanzenauszuges sehr deutlich erkennen läßt. Die dabei gefundenen Werte liegen im Vergleich zur allgemeinen Arbeitsweise durchschnittlich etwas tiefer (siehe Tab. 1). Der tiefere Wert dürfte aber der richtige sein, weil bei der direkten Titration infolge des Ziehens leicht übertitriert wird.

Die Bestimmung wird folgendermaßen durchgeführt: Die 0,001 n Blaulösung (160—170 mg 2,6-Dichlorphenolindophenol auf 1 l) wird gegen die 0,01 n Lösung von Mohrschem Salz (3,9215 g Mohrsches Salz + 40 ml 0,5 n H_2SO_4, aufgefüllt zum Liter) eingestellt[1]; dabei entsprechen bei genauer Einwaage 10 ml Blaulösung

Tabelle 1. *Verbrauch an Blaulösung bei direkter und indirekter Titration.*

Ausgangslösung	direkte Titration (im roten Gebiet) Verbrauch an Blaulösung in ml	Rücktitration		
		Blaulösung vorgelegt ml	Verbrauch an Ferrisulfatlösung ml	Verbrauch an Blaulösung (errechnet) ml
1 Tabl. Cebion auf 100, davon 2 ml	13,10	20,00	0,60	12,50
Apfelsinensaft 4,6665/100/10	3,30	10,00	0,55	3,13
reine Ascorbinsäure 300 mg/100/1	41,00	50,00	0,90	38,75

0,8 ml Eisenlösung. Zur Bestimmung der Ascorbinsäure gibt man nun eine bestimmte Menge Blaulösung (a ml) im Überschuß zur Ascorbinsäurelösung, die mit 5 ml Na-Oxalatlösung (gesättigt) versetzt worden ist, und wartet kurze Zeit ab. Die Ascorbinsäure reduziert eine äquivalente Menge Blaulösung zur Leukoform und läßt den Überschuß an Blaulösung unangegriffen. Diese verbliebene Blaulösung wird durch die obenerwähnte Eisenlösung erfaßt (Verbrauch b ml), und dabei ist der Umschlagpunkt von Blau auf Farblos sehr scharf. Die Errechnung der Ascorbinsäure ist, wie folgendes Beispiel zeigt, sehr einfach:

Da 0,8 ml Eisenlösung 10 ml Blaulösung entsprechen, sind für die zu bestimmende Menge Ascorbinsäure $\left(a - \frac{10b}{0{,}8}\right)$ ml $= (a - 12{,}5b)$ ml Blaulösung verbraucht worden.

Oxydationsprodukte der Ascorbinsäure.

Nach Diemair und Zacharias[2] verläuft die Oxydation der Ascorbinsäure über die Diketogulonsäure bis zur Oxalsäure und Threonsäure. Wir wir zu Beginn schon angaben, interessierten wir uns besonders für die Oxalsäure. Dabei sollte geprüft werden, durch welche Oxydationsmittel die Ascorbinsäure bis zur Oxalsäure oxydiert wird und ob überhaupt die Überlegung zutrifft, daß aus 1 Mol Ascorbinsäure als Endprodukt 1 Mol Oxalsäure und 1 Mol Threonsäure entstehen. Wie das Formelbild (Oxydation der Ascorbinsäure) auf S. 3 zeigt, müßten theoretisch aus 176,13 g Ascorbinsäure (1 Mol) 90,02 g (1 Mol) Oxalsäure, aus 100 mg Ascorbinsäure also 0,0511 g oder 51,1% Oxalsäure entstehen.

Zur quantitativen Erfassung der eventuell entstandenen Oxalsäure wurden durchschnittlich 100 mg Ascorbinsäure in etwa 50 ml H_2O gelöst, dann mit dem Oxydationsmittel versetzt, anschließend ammoniakalisch gemacht, dann essigsauer, schließlich erhitzt und mit $CaCl_2$-Lösung die Oxalsäure in üblicher Weise als Ca-oxalat gefällt. Der Niederschlag wurde darauf getrocknet und als Ca-oxalat gewogen. Zur Kontrolle, ob es sich auch wirklich um reines Ca-oxalat handelt, wurde der Niederschlag zu CaO geglüht.

Als Oxydationsmittel verwendeten wir Eau de Javelle, H_2O_2, $CuSO_4$-Lösung, Eisen(III)-Lösung, Chromsäure und 2,6-Dichlorphenolindophenol-Lösung. Die Oxydationsmittel wurden im Überschuß angewandt.

Dabei konnte jedoch mit $CuSO_4$-Lösung, Ferrisulfat-Lösung und 2,6-Dichlorphenolindophenol-Lösung die Oxydationsstufe der Oxalsäure nicht erreicht werden. R. Strohecker und E. Sierp[3] nahmen in ihrer Arbeit: „Über eine neue Methode zur Bestimmung der Ascorbinsäure durch Titration" an, daß die Dehydroascorbinsäure durch Ferrisulfat weiter oxydiert werde. Dies konnte bei den jetzigen Versuchen nicht bestätigt werden, jedoch sei Endgültiges hierüber einer späteren Veröffentlichung vorbehalten. Mit Eau de Javelle, Chromsäure und H_2O_2 entsteht Oxalsäure, die eindeutig nachgewiesen und auch quantitativ erfaßt wurde. In Tab. 2 sind die gefundenen Oxalsäurewerte zusammengestellt.

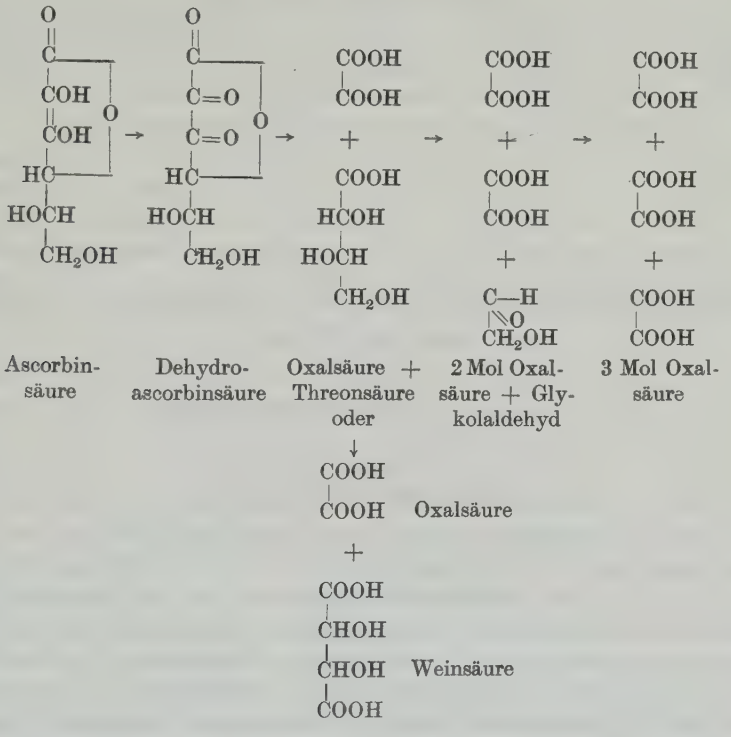
Tabelle 2. *Gefundene Mengen Oxalsäure bei der Oxydation von Ascorbinsäure.* (Theoretisch errechnete Oxalsäure aus 100 mg Ascorbinsäure = 0,0511 mg).

Ascorbinsäure mg	Oxydationsmittel	Oxydationsdauer	Ca-Oxalat g	Oxalsäure g
1. 100 mg	Eau de Javelle (2 ml)	10 min	0,0329	0,0203
100 mg	Eau de Javelle (2 ml)	4 Std	0,0477	0,0293
2. 100 mg	Eau de Javelle (2 ml)	4 Std	0,0502	0,0309
3. 100 mg	Eau de Javelle (6 ml)	7 Tage	0,1292	0,1040
4. 100 mg	H_2O_2 (30%ig) (5 ml)	1 Tag	0,0811	0,0499
5. 100 mg	H_2O_2 (30%ig) (20 ml)	14 Tage	0,0132	0,0081
6. 100 mg	Chromsäure-Lös. (10%ig) (10 ml)	3 Tage	0,0493	0,0304
7. 100 mg	Chromsäure-Lös. (30%ig) (10 ml)	14 Tage	0,1071	0,0659
8. 50 mg	Ferrisulfatlösung	14 Tage	—	—
9. 50 mg	$CuSO_4$-Lösung	14 Tage	—	—
10. 50 mg	2,6-Dichlorphenolindophenol-Lösung	14 Tage	—	—

Wie die Tab. 2 zeigt, wurden bei den Oxydationsversuchen zum Teil Oxalsäurewerte gefunden, die den oben berechneten Wert von 51,11% übersteigen. Dies kann nur so erklärt werden, daß die Oxydation der Ascorbinsäure bei Oxalsäure und Threonsäure nicht beendet ist, sondern, daß die vermutlich entstandene Threonsäure weiter oxydiert wird. Theoretisch könnte die Threonsäure zu 1 Mol Oxalsäure und 1 Mol Glykolaldehyd oder zu 2 Mol Oxalsäure oder zu 1 Mol Weinsäure oxydiert werden. Wenn man den ersten Fall der Oxydation zugrunde legt müßten aus 1 Mol Ascorbinsäure 2 Mol Oxalsäure und 1 Mol Glykolaldehyd entstehen, d. h. es müßten theoretisch aus 100 mg Ascorbinsäure 102,2 mg Oxalsäure entstehen. Dieser Wert wurde auch in Versuch 3 der Tab. 2 annähernd erreicht. In der oxydierten Lösung konnte mit Schiffschem Reagens Aldehyd nachgewiesen werden. Somit steht fest, daß tatsächlich die Oxydation bei der Threonsäure nicht stehen

bleibt, sondern diese weiter oxydiert wird. Nachfolgendes Reaktionsschema zeigt die theoretisch möglichen Oxydationsstufen der Ascorbinsäure. Die Oxydation mit Hypochlorit führt offenbar zu den an der 4. Stelle des Schemas verzeichneten Produkten.

Oxydation der Ascorbinsäure.



Die vollständige Oxydation zu 3 Molen Oxalsäure ist bisher nicht gelungen. Unter geeigneten Versuchsbedingungen dürfte die vollständige Oxydation aber möglich sein. Bei den von uns angewandten Oxydationsmitteln konnte die theoretisch mögliche Oxydationsstufe der Weinsäure nicht nachgewiesen werden. Allerdings gelang es G. Scheuing und W. Konz[4], die Threonsäure mit Salpetersäure zu l-Weinsäure zu oxydieren.

Zusammenfassung.

Es wird zur Bestimmung der Ascorbinsäure nach Tillmans eine Methode der Rücktitration beschrieben, die einen sehr scharfen Endpunkt erkennen läßt.

Die Oxydationsversuche zeigten, daß Eau de Javelle, H_2O_2 und Chromsäure, im Überschuß angewandt, die Ascorbinsäure zu Oxalsäure und Threonsäure oxydieren und daß die Threonsäure selbst zu Oxalsäure

und Aldehyd weiter oxydiert werden kann. Die vollständige Überführung der Ascorbinsäure in Oxalsäure ist bisher nicht gelungen.

2,6-Dichlorphenolindophenol, Kupfersulfat-Lösung und Ferrisulfat-Lösung oxydieren Ascorbinsäure nur bis zu Dehydroascorbinsäure.

Literatur.

[1] Strohecker, R., u. R. Vaubel: Angew. Chem. **49**, 666 (1936); vgl. diese Z. **109**, 448 (1937). — [2] Diemair, W., u. R. Zacharias: diese Z. **130**, 333 (1950). — [3] Strohecker, R., u. E. Sierp: Z. Lebensmittelunters. **90**, 93 (1950); vgl. diese Z. **131**, 457 (1950). — [4] Scheuing, G., u. W. Konz: Chem. Ber. **82**, 92 (1949).

Städt. Oberchemierat Dr. R. Strohecker, Gelsenkirchen-Buer, Westerholter Straße 82.

Aus dem Universitäts-Institut für Lebensmittelchemie, Frankfurt am Main.

Über eine Methode der Gerbstoffbestimmung in der Rebe und im Wein. I.

Von

W. Diemair, H. Janecke und G. Krieger.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 26. Mai 1951.)

Wohl kein Stoff der verschiedenen Inhaltsbestandteile der Rebe und des Weines hat der Forschung so viel Anreiz zur Bearbeitung gegeben, aber auch so viele Schwierigkeiten bereitet, wie der Gerbstoff. Den wesentlichsten Anstoß zu den heute in ihrer Fülle kaum mehr zu übersehenden Arbeiten gaben die grundlegenden Versuche von J. Löwenthal und C. Neubauer[1]. Ihre Arbeitsmethode wurde später von W. Fresenius und L. Grünhut[2] abgeändert und zu einer amtlichen Arbeitsvorschrift ausgebaut. Sie beruht im wesentlichen darauf, mittels Permanganatlösung zunächst die Gesamtmenge aller oxydierbaren Stoffe einschließlich dem Gerbstoff und Farbstoff zu bestimmen. Dann wird in gleich großer Menge dem Wein Gerbstoff und Farbstoff mittels Kohle entzogen und nun nach derselben Weise mit Permanganat die Summe der jetzt noch vorhandenen oxydierbaren Stoffe bestimmt. Diesem Verfahren gingen die Untersuchungen von S. Braemer[3] und diejenigen von J. Laborde[4] voraus, die Phosphorwolframsäure und Formaldehydsalzsäure zum Nachweis von Traubengerbstoff benutzten. Aus der Vielzahl der Nachweismethoden sind diejenigen der Fällung mit Bromwasser[5], Bleisalz, Phenylhydrazin zu erwähnen, die auch zur mengenmäßigen Bestimmung herangezogen wurden. W. Peyer[6] hat die W. J. Schultesche[7] Methode angezogen, die auf der unterschiedlichen Löslichkeit der Gerbstoffe in Wasser, Äther und Alkohol beruht. Die biologische Agglutinations-

methode von R. Kobert[8] soll hier auch Erwähnung finden, obwohl sie keine weinanalytische Bedeutung hat. Die griechischen[9] und die österreichischen[10] amtlichen Methoden unterscheiden sich dadurch, daß nach der einen Vorschrift die Fällung mit einer ammoniakalischen Zinkacetatlösung erfolgt, das anfallende Zinktannat in Schwefelsäure gelöst und das Tannin mit Permanganat bestimmt wird; nach der anderen Vorschrift wird der Gerbstoff nach Fällung mit Kupferacetat und Filtration mit Wasser ausgewaschen, getrocknet, zu Kupferoxyd geglüht und nach der Beziehung 1 g CuO = 1,306 g Gerbstoff berechnet. Nach dem Schweizer Lebensmittelbuch erfolgt die titrimetrische Bestimmung des Kupfergerbstoffniederschlags nach G. Bonifazi und B. Capt[11] mit Jod. Auch gewichtsanalytische Bestimmungen des Ferritannats oder Zinktannats[12] und colorimetrische Verfahren[13] wurden ebenso vorgeschlagen wie die elektrometrische Titration der Ellagsäure[14]. S. Krishna und M. Rahn[15] fällen die Gerbsäure in saurer Lösung mit überschüssigem Titantrichlorid und titrieren den Überschuß des Fällungsmittels mit Eisenalaun zurück, während C. Astruc-Castel[16] die Gesamtreduktion mit Fehlingscher Lösung ermitteln, den Gerbstoff mit Permanganat oxydieren, mit Bleiessig klären und dann die Reduktionskraft des Filtrats feststellen. Zum Vergleich dient die Reduktionswirkung einer reinen Tanninlösung bekannten Gehalts. In ähnlicher Weise wird in USA der Reduktionswert des Weins vor und nach der Behandlung mit Kohle mit Permanganat oder colorimetrisch mit Natriumwolframat und Phosphormolybdänsäure bestimmt, wobei ebenfalls eine frisch bereitete Tanninlösung als Testsubstanz dient (Jahrestagung des A. O. A. C. 1946 in Washington).

Die Fülle an analytischen Arbeiten sagt aber nichts über den im Wein bzw. in der Rebe vorkommenden Gerbstoff aus, der sich grundsätzlich von Tannin unterscheiden soll. Außerdem wird bei allen Methoden neben dem Gerbstoff immer der Farbstoff mit erfaßt. Auf die Möglichkeit der Bildung von Gerbstoff und Farbstoff (worüber einmal an anderer Stelle berichtet werden soll), sowie auf das gemeinsame Schicksal dieser miteinander verwandten Substanzen wollen wir hier nicht eingehen. Auf die Einteilung der verschiedenen Gerbstoffarten nach K. Freudenberg[17] sei hingewiesen.

Es war nun das Ziel der vorliegenden Arbeit, eine geeignete Nachweis- und Bestimmungsmethode für Gerbstoff in der Rebe und im Wein festzulegen, die die bekannten Fehlermöglichkeiten und Unstimmigkeiten der amtlichen Methode ausschaltet und sich durch eine raschere Durchführbarkeit und bessere Reproduzierbarkeit der Werte auszeichnet.

Experimenteller Teil.

Nach P. Menaul[18] kann der Gerbstoff mit Bleiacetat ausgefällt und aus dem abzentrifugierten Niederschlag mit Schwefelsäure gelöst werden.

In Lösung reagiert der Gerbstoff mit Natriumwolframat mit blauer Farbe ($W^{VI} \rightarrow W^{V}$), die colorimetrisch ausgewertet werden kann. Das Natriumwolframatreagens wird durch Auflösen von 100 g Natriumwolframat mit 30 g reiner Arsensäure, unter Zusatz von 50 ml konzentrierter Salzsäure und 300 ml Wasser durch 2stündiges Erhitzen am Rückflußkühler hergestellt und die Lösung nach dem Abkühlenlassen auf 1000 ml in einem Meßkolben aufgefüllt. Überträgt man diese Methode, die zur Bestimmung von Gerbstoffen in Hirse und in Zuckerrohr mit Erfolg angewandt

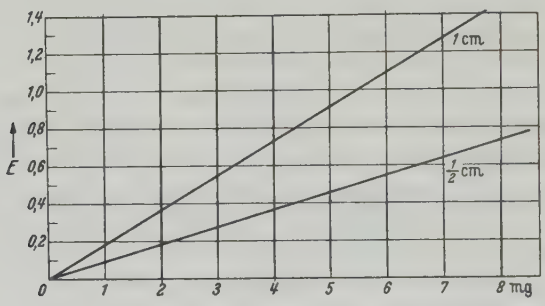


Abb. 1. Weingerbstoff Eichkurve, Pulfrich-Photometer S 66.

wurde, auf Wein oder Most oder auf Auszüge aus Reben und Stengel, dann fällt auf, daß beim Behandeln des Bleiniederschlages in der beschriebenen Weise vielfach eine kolloidale Trübung entsteht, die durch die Filter geht. Eine Reihe orientierender Versuche mit anderen Säuren führte zu der Beobachtung, daß der Niederschlag sich gut in 12,5%iger Phosphorsäure löst und sich die Zugabe eines Überschusses von Phosphat-Ionen gut bewährt. Auf diese Weise wird eine Gerbstofflösung erhalten, die mit dem Wolframatreagens einen klaren blauen Farbton liefert.

Arbeitsweise: 10 ml Wein werden mit 2 ml einer 1%igen Gelatinelösung und 10 ml Bleiessig versetzt. Nach kräftigem Umschütteln zentrifugiert man den entstandenen Niederschlag ab (10—15 min lang bei 2—3000 U/min). Der Niederschlag wird mit 3 ml einer 12,5%igen Phosphorsäurelösung und 20—30 ml Wasser unter kräftigem Umrühren aufgenommen. Zu dieser Lösung wird dann noch 1 ml einer 10%igen Natriumphosphatlösung gegeben, umgeschüttelt und hierauf filtriert. Eine etwaige schmutzige Trübung des Filtrates läßt sich leicht durch Zugabe von 0,5—1,0 g Kieselgur und nachträgliches Filtrieren beseitigen. Das klare Filtrat wird in einem 100 ml-Meßkölbchen mit 2 ml Natriumwolframatreagens und 10 ml einer 20%igen Natriumcarbonatlösung versetzt, zur Marke aufgefüllt und der entstandene blaue Farbton im Stufenphotometer gemessen (Filter S 66, Küvette 1 cm). Der durch die Reduktion des W^{VI} zu W^{V} durch Bildung einer Komplexverbindung auftretende blaue Farbton, dessen Intensitätsmaximum nach 30—45 min erreicht ist, ist über mehrere Stunden hinweg haltbar. Die Extinktion der Farblösung folgt dem Lambert-Beerschen Gesetz und aus der Eichkurve läßt sich durch Multiplikation mit 100 der Gerbstoffgehalt in Milligram pro 1000 ml errechnen.

Aus den folgenden graphischen Darstellungen (Abb. 1) geht hervor, daß die Reaktionslösung dem LAMBERT-BEERschen Gesetz gehorcht und daß an Hand der Eichkurve der Gerbstoffgehalt mengenmäßig ermittelt werden kann. Die Vergleichskurve wurde mit einer Lösung von Weingerbstoff, der nach der unten angegebenen Weise hergestellt wurde, aufgestellt. Die Kurvenbilder mit reinem Tannin (J. R. GEIGY, Basel) und

Tabelle 1. *Extinktion der Farblösung.*

	Monzener Kätzchen	Piesporter 1948	Kestener Herrenberg 1948	Monzener-Paulinsberg 1948	Deutscher Tafelrotwein
5 Min.	0,26	0,26	0,34	0,35	0,70
10 „	0,28	0,27	0,35	0,37	0,75
15 „	0,29	0,28	0,36	0,39	0,80
20 „	0,30	0,29	0,37	0,41	0,84
25 „	0,30	0,30	0,37	0,43	0,88
30 „	0,30	0,30	0,37	0,43	0,88
35 „	0,31	0,31	0,38	0,43	0,89
45 „	0,33	0,33	0,39	0,41	0,90
60 „	0,31	0,28	0,34	0,34	0,87
90 „	0,29	0,27	0,34	0,33	0,81

Tabelle 2. *Extinktion der Farblösung.*

	Beeren	Stengel	Blätter	Stengel
	Alkohol-Äther-Extrakt		Wasser-Extrakte	
5 Min.	0,73	0,22	0,46	0,13
10 „	0,74	0,23	0,47	0,13
15 „	0,77	0,25	0,48	0,14
20 „	0,78	0,26	0,50	0,14
25 „	0,80	0,27	0,52	0,15
30 „	0,81	0,27	0,53	0,16
35 „	0,78	0,29	0,54	0,16
40 „	0,79	0,30	0,54	0,17
45 „	0,80	0,30	0,53	0,18
50 „	0,79	0,28	0,52	0,16
55 „	0,79	0,27	0,52	0,16
60 „	0,79	0,27	0,52	0,16
90 „	0,78	0,26	0,52	0,15

reiner Gerbsäure (E. MERCK) zeigen einen etwas anderen Verlauf. Die Abhängigkeit des Maximums der Farbintensität von der Zeitdauer der Einwirkung geht aus der Übersichtstabelle (Tab. 1) hervor, die in der Extinktion verschiedener Weine festgehalten ist.

Dasselbe gilt auch für die Extinktion von Gerbstofflösungen, die aus Beeren, Stengeln und Blättern gewonnen werden (Tab. 2).

Zum Vergleich der aufgeführten Arbeitsmethode mit dem amtlichen Verfahren von LÖWENTHAL-NEUBAUER wurde eine größere Anzahl von

Weinen auf ihren Gerbstoffgehalt geprüft; die Werte sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Dabei fällt auf, daß die Werte nach Löwenthal-Neubauer durchschnittlich höher liegen als die photometrisch bestimmten, was auf eine Störung durch die nicht entfernten Begleitsubstanzen zurückgeführt werden muß.

Tabelle 3. *Gerbstoffgehalt verschiedener Weine.* (mg/1000 ml.)

	Löwenthal-Neubauer	Eigene Methode
Rheinhessen 1948	177,0	100,0
Gaubickelheimer 1949	169,0	90,0
Wallertheimer 1949	560,0	315,0
Brennwein	557,0	278,0
Äpfelwein	1016,0	475,0
Rheinhessen 1948	335,0	180,0
Rheinhessen 1948	178,0	95,0
Lacrimae Christi	501,0	310,0
Alkoholfreier Traubensaft	305,0	189,0
Schweizer Weißwein	484,0	325,0
Schweizer Weißwein	409,0	245,0
Winkeler Rheinpflicht 1948	312,0	220,0
St. Martinstaler Schloßberg	286,0	190,0
Martinstaler Gersberg	315,0	205,0
Martinstaler Hohlweg	355,0	200,0
Erbacher Kränzchen 1949	365,0	210,0
Hattenheimer Pflänzer 1949	312,0	170,0
Chianti Bertolli	1380,0	1090,0
Vino Vesuvio extra	1216,0	940,0
Chianti 1948	1086,0	895,0
Chianti 1948	1230,0	980,0
Portwein (rot)	553,0	360,0
Wermutwein (rötlich)	607,0	365,0
Vermouth amaro	1016,0	868,0

Charakterisierung des Gerbstoffes. Extrahiert man die Blätter und Stengel der Rebe mit Äther und Alkohol (1 : 3) oder mit Wasser einige Tage unter ständigem Umschütteln, so hinterbleibt nach der schonenden Entfernung des Chlorophylls und des Lösungsmittels ein Rückstand, der nach dem Trocknen ein bräunliches Pulver mit großer Hygroskopizität darstellt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 108° C; (Acid. tannicum (E. Merck) S. P. 114° C) und (Acid. tannicum (I. R. Geigy) S. P. 168° C). Der Wassergehalt bewegt sich um 3,4—3,6%, die Asche beträgt 0,4%.

Die Reaktion einer daraus hergestellten Lösung mit Bromwasser ist positiv. Eisensalze rufen mit einer kleinen Menge der Lösung eine Grünfärbung hervor. Der Ausfall beider Reaktionen deutet auf die Anwesenheit eines Katechingerstoffes hin. Acid. tannicum (E. Merck und J. R. Geigy) reagierten als Pyrogallolgerbstoff auf Eisensalze mit blauer Farbe, während der Weingerbstoff grün anspricht.

Außer diesen Reaktionen, die schon einen Rückschluß auf die chemische Beschaffenheit des Weingerbstoffs zulassen, wurden noch die in der folgenden Tab. 4 angegebenen durchgeführt.

Tabelle 4.
Nachweisreaktionen zur Charakterisierung der Gerbstoffe der Blätter und Stengel.

Inhaltsbestandteil	Reaktion
Resorcin	positiv
Brenzkatechin . . .	positiv
Pyrogallol.	negativ
Phloroglucin . . .	negativ

Das *Pyrogallol* wurde mit Ammoniumpikrat bzw. mit Formalin-Salzsäure nachgewiesen. Die Reaktion auf *Gallussäure* mit Kaliumferricyanid und Ammoniak (dunkelrote Färbung) verlief negativ. Auf *Phloroglucin* wurde mit Vanillin-Salzsäure nach W. Diemair und H. Schröder[19] geprüft. Beim Zusatz von Eisenchlorid und Natriumbicarbonat trat ein roter Farbton *(Brenzkatechin)* auf. Die Prüfung auf *Resorcin* mit Chloroform und Kaliumhydroxyd (Rotfärbung) fiel positiv aus.

Der Rückstand der Kalischmelze ergab mit Eisenchlorid nur eine schwache grüne Färbung, die übrigen Reaktionen verliefen negativ.

Tabelle 5.
Nachweisreaktionen der Gerbstoffe der Blätter und Stengel nach der Alkalischmelze.

Bromwasser (Katechine)	negativ
Gallussäure	negativ
Pyrogallol	negativ
Phloroglucin	negativ
Brenzkatechin	negativ
Resorcin.	negativ

Die Reaktion mit Eisenchlorid war schwach grün.

Fehlingsche Lösung wird reduziert. Diese Reaktion kann durch den Gerbstoff selbst oder eine begleitende Zuckerkomponente ausgelöst werden, ebenso können Brenzkatechin und Pyrogallol reduzierend wirken, jedoch unter diesen Bedingungen nicht Wein oder Citronensäure.

Die Charakterisierung des Zuckers gelang als *Phenylosazon*. Die Gerbstofflösung (0,5 g in 20 ml) wurde mit 20 ml Essigsäure kurz aufgekocht und nach Zugabe von Phenylhydrazinhydrochlorid (0,5 g) und Natriumacetat (1,5 g) nochmals 30 min erhitzt. Der über Nacht auskrystallisierte Niederschlag wurde durch mehrmaliges Umlösen in Alkohol und Benzol gereinigt und fiel in langen Krystallnadeln, deren Schmelzpunkt bei 208° C lag, an (Phenylglucosazons S. P. 210° C). Mit Sicherheit kann

angenommen werden, daß eine Hexose (Glucose, Fructose oder Mannose) im Weingerbstoff enthalten ist. Im Hydrolysat mit Schwefel- bzw. Salzsäure konnte auch Phenylglucosazon erhalten werden.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode zur Bestimmung von Gerbstoff in der Rebe und im Wein beschrieben. Sie beruht darauf, die gerbstoffhaltige Lösung mit Gelatine und Bleiessig zu behandeln und den dabei erhaltenen Niederschlag durch 10—15 min langes Abschleudern bei 2—3000 U/min zu gewinnen. Der Niederschlag wird mit einer 12,5%igen Phosphorsäurelösung und Wasser und einer 10%igen Natriumphosphat-Lösung behandelt. wodurch der Gerbstoff in Lösung geht. Durch Abfiltrieren vom unlöslichen Anteil des Niederschlages erhält man ein klares Filtrat, das nach Zugabe des Natriumwolframatreagenses und einer 20%igen Natriumcarbonatlösung einen blauen Farbton liefert. Dieser stellt eine durch Reduktion eines W^{VI} zu W^{V} erhältliche Komplexverbindung dar, die stufenphotometrisch ausgewertet werden kann.

Literatur.

[1] Löwenthal. J., u. C. Neubauer: Diese Z. **16**, 33 (1877); Ann. Oenol. **2**, 2 (1872). — [2] Fresenius, W., u. L. Grünhut: Diese Z. **60**, 406 (1921). — [3] Braemer, S.: Bull. Soc. Histoire natur. Afrique N. Alger **1889**, 141. — [4] Laborde, J.: Compt. rend. **146**, 1411 (1909). — [5] Proeter, H. R.: Vgl. diese Z. **13**, 326 (1874); Böttinger, C.: Liebigs Ann. **256**, 341 (1890); Buchner, A.: Liebigs Ann. **53**, 75 (1847). — [6] Peyer, W.: Analyt. Praxis. Süddtsch. Apothekerzeitung **1934**. — [7] Schulte, W. J.: Pharm. Weekblad **59**, 412 (1922). — [8] Kobert, R.: Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **24**, 470 (1914). — [9] Sur les méthodes officielles d'analyses chimique des mouts et des vins. J. officiel Hellénique Nr. 125 (A) v. 17. 7. 1928. — [10] Österreichisches Lebensmittelbuch. Wien: J. Springer 1926. — [11] Bonifazi, G., u. B. Capt: Schweizer Lebensmittelbuch. Bern: Zimmermann & Co. A.G. 1937. — [12] Dekker, J.: Die Gerbstoffe. Berlin: Gebr. Borntraeger 1913. — [13] Mitchell, C. A.: Analyst 48, 2 (1923); vgl. diese Z. **77**, 234 (1929). — [14] Sunthankar, S. R., u. S. K. K. Jatkar: J. Indian Sci. **21** A, 189 (1938); ref. Z. Unters. Lebensmitt. **78**, 212 (1939). — [15] Krishna, S., u. N. Rahn: Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 771 (1928); ref. Z. Unters. Lebensmitt. **62**, 532 (1931). — [16] Astruc, H., u. A. Castel: Annal. Falsificat. Fraudes **25**, 477 (1932); ref. Chem. Zbl. **1933** I, 520. — [17] Freudenberg, K.: in Handbuch der Pflanzenanalyse Bd. II, S. 359. Berlin: Springer 1933. — [18] Menaul, P.: J. agricult. Res. **1923**, 257. — [19] Diemair, W., u. H. Schröder: Z. Unters. Lebensmitt. **88**, 127 (1948).

Prof. Dr. Dr. W. Diemair, Frankfurt a. M., Paul-Ehrlichstr. 40.

Aus dem Universitäts-Institut für Lebensmittelchemie, Frankfurt am Main.

Über eine Methode der Gerbstoffbestimmung in der Rebe und im Wein. II.

Das Schicksal des Gerbstoffes der Weinrebe während des Wachstums.

Von

W. Diemair, H. Janecke und G. Krieger.

Mit 4 Textabbildungen.

(Eingegangen am 26. Mai 1951.)

Als Untersuchungsmaterial dienten Reben vom *Lohrberg* bei Frankfurt a. Main, auf dem Silvaner-, Gutedel- und Rieslingtrauben angepflanzt werden. Für sämtliche Untersuchungen (Blätter, Stengel usw.) wurden jeweils die gleichen Riesling-Stöcke herangezogen. Die Probeentnahme begann sehr früh. Anfang Mai war die Entwicklung bereits soweit vorangeschritten, daß Blätter und Stengel unterschieden werden konnten. Es zeigte sich aber bald ein starker Befall mit Blattgallmilben, dem ein

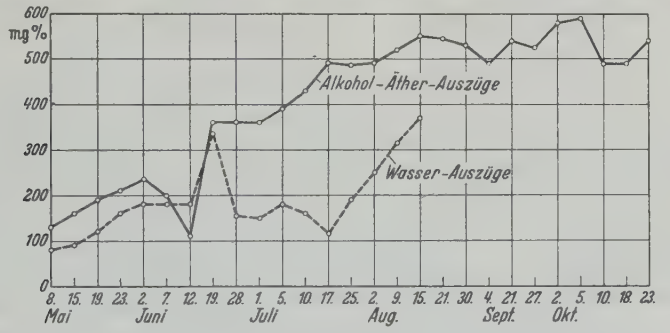


Abb. 1. Gerbstoffgehalt der Blätter. Alkohol-Äther-Auszüge (————) Wasser-Auszüge (------).

solcher von Peronospora folgte. Bereits nach wenigen Tagen waren 50—75% des Behanges betroffen. Viele Gescheine verdorrten in ihren Ansätzen und die Beeren nahmen ein blauschwarzes Aussehen an. Die oberen Zonen des Weinlaubes waren auch in Mitleidenschaft gezogen und hatten im August ein fast herbstliches Aussehen. Es setzte aber bald ein neues Nachwachsen ein. Es bildeten sich neue Gescheine, die noch Ende August zum Blühen kamen. Im Juni fügte ein Gewitter mit starkem Hagelschlag den Weinstöcken bedeutenden Schaden zu. Viele Gescheine wurden abgeschlagen und die Blätter zerrissen.

Das Untersuchungsmaterial wurde jeweils mit Alkohol-Äther (3 : 1), bzw. mit Wasser extrahiert, wobei die Ansätze unter häufigem Umschütteln 48 Std stehenblieben. Die Extrakte wurden durch schonendes

Einengen unter Luftausschluß bei 55° C vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in Wasser aufgenommen, filtriert und auf 100 ml aufgefüllt. Hiervon wurden je 10 ml zur Untersuchung entnommen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den folgenden Tabellen und Abbildungen angegeben.

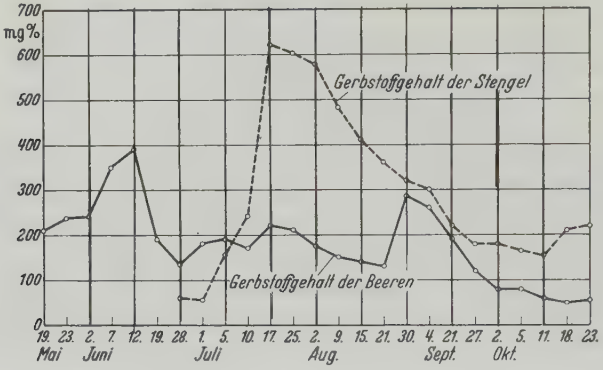


Abb. 2. Gerbstoffgehalt der Beeren (————) Gerbstoffgehalt der Stengel (- - - - - -).

Aus Tab. 1 geht hervor, daß der Gerbstoffgehalt vom 8. 5. an ansteigt. Die am 19. 6. entnommene Probe zeigt bei den Blättern einen Anstieg auf das 3fache, bei den Stengeln auf das 2fache und bei den Gescheinen dagegen eine Abnahme um fast die Hälfte gegenüber der vorhergehenden Untersuchung. Die Alkohol-Äther- und die Wasserextrakte verhielten sich ähnlich. Bei den durch Hagelschlag beschädigten Blättern trat eine erhebliche Zunahme des Gerbstoffes ein, die wahrscheinlich auf eine Aktivierung der Enzyme durch die Verletzung zurückgeführt werden muß. Die Stengel sind wesentlich widerstandsfähiger, so daß sich der

Tabelle 1. *Der Gerbstoffgehalt in Blättern, Stengeln und Beeren.*

Datum der Entnahme	Alkohol-Äther-Auszüge mg in Hundertteilen			Wasser-Auszüge mg in Hundertteilen		
	Blätter	Stengel	Beeren	Beeren Stengel	Blätter	Stengel
8. 5. 50	132	148			80	100
15. 5. 50	162	180			98	108
19. 5. 50	198	220	208		140	62
23. 5. 50	208	200	240		162	92
2. 6. 50	238	124	244		180	70
7. 6. 50	200	98	348		188	52
12. 6. 50	108	50	380		178	44
19. 6. 50	360	104	198		340	52
28. 6. 50	364	120	138	64	152	52
1. 7. 50	360	104	188	52	150	64

Hagelschlag nicht so stark auswirkte. Das Absinken der Gerbstoffwerte in den Gescheinen, entnommen am gleichen Tage, läßt sich auch auf die Verletzung zurückführen.

Der Gerbstoffgehalt der Traubenkerne wurde auch verfolgt. Er erreicht am 30. 8. seinen Höhepunkt und übertrifft denjenigen der Blätter um das 3fache. Wie erwartet, war der Gehalt in den Beeren ohne Kerne sehr gering. wie die zusammenfassenden Tab. 2 und 3 dartun (Abb. 4).

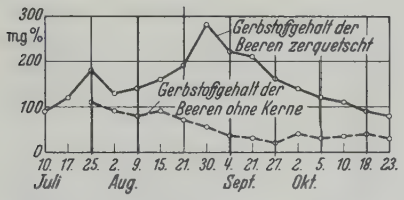


Abb. 3. Gerbstoffgehalt der Beeren zerquetscht (———) Gerbstoffgehalt der Beeren ohne Kerne (- - - - -).

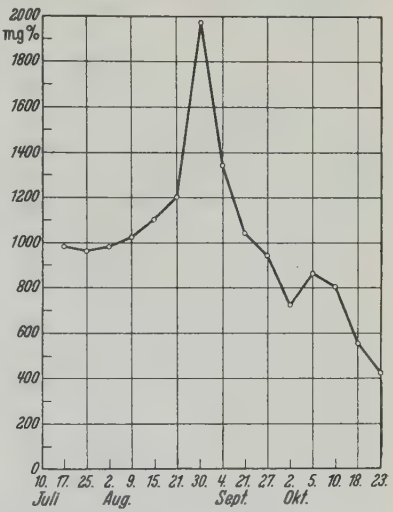


Abb. 4. Gerbstoffgehalt der Kerne.

Es fällt auf, daß die von der Peronospora zerstörten Beeren wenig Gerbstoff enthalten, und daß sich dieser laufend verringert. Auch die Reduktionswerte gegenüber Fehlingscher Lösung nehmen ab.

Tabelle 2. *Der Gerbstoffgehalt der Blätter, Stengel, Beeren und Traubenkerne.*

Datum der Entnahme	Alkohol-Äther-Auszüge mg in Hundertteilen					
	Blätter	Stengel	Beeren		Beeren Stengel	Traubenkerne
			nicht zerquetscht	zerquetscht		
5. 7. 50	398	88	198		152	
10. 7. 50	438	210	168	92	240	
17. 7. 50	498	310	220	118	620	996
25. 7. 50	464	294	210	180	600	968
2. 8. 50	498	160	174	132	579	996
9. 7. 50	520	162	150	140	484	1020
15. 8. 50	550	180	140	160	410	1100
21. 8. 50	548	174	138	188	360	1200
30. 8. 50	438	230	284	280	320	1992
4. 9. 50	398	250	264	220	306	1340
21. 9. 50	540	264	198	210	220	1040
17. 9. 50	528	192	120	162	180	948
2. 10. 50	579	215	78	148	194	720
10. 10. 50	494	230	64	108	160	816
18. 10. 50	498	220	52	98	210	552
23. 10. 50	540	188	64	88	220	420

Tabelle 3. *Der Gerbstoffgehalt der Beeren ohne Kerne, der vertrockneten Beeren, Blätter und Stengel.*

Datum der Entnahme	Alkohol-Äther-Auszüge mg i. Hundertteilen		Wasser-Auszüge mg in Hundertteilen	
	Beeren ohne Kerne	vertrocknete Beeren	Blätter	Stengel
5. 7. 50			180	52
10. 7. 50			168	52
17. 7. 50	120		120	44
25. 5. 50	108		194	52
2. 8. 50	98	162	250	78
9. 8. 50	88	148	320	118
15. 8. 50	98	149	368	124
21. 8. 50	78	120	362	100
30. 8. 50	52	140	330	91
4. 9. 50	36	124	280	92
21. 9. 50	28	88	244	98
27. 9. 50	22	82	250	98
2. 10. 50	44	90	330	124
5. 10. 50	32	80	540	142
10. 10. 50	38	91	472	120
18. 10. 50	40	88	494	108
23. 10. 50	36	52	528	148

Tabelle 4. *Veränderungen des Gerbstoffwertes während der Gärung.* (Lohrberger Hang 1950.)

Datum der Entnahme	25. 10. 50	1. 11. 50	11. 11. 50	15. 11. 50	9. 12. 50	6. 1. 51.
mg/l	460	216 426	206	206	194	190

Tabelle 5. *Veränderungen des Gerbstoffgehaltes im Jungwein 1950.* (mg/l.)

Bezeichnung		14. 12. 50	12. 1. 51
Domdechaney	(Riesling)	128	120
Rauchloch	„	194	194
Weid	„	232	260
Hölle	„	220	244
Raaber	(Silvaner)	94	110
Gans	„	90	128
Langweiler	„	200	188
Neuberg	„	116	170

Die Lese erfolgte am 23. 10. 1950, gekeltert wurde am gleichen Tage. Der frische Most hatte einen Gerbstoffgehalt von 432 mg/l bei einem Mostgewicht von 72,2° Öchsle. Vergoren wurde in einem Halbstückfaß bei 13—15° C. Es wurden laufend Proben entnommen und dann der Gerbstoffgehalt bestimmt. Sehr bald erfolgte ein kräftiger Abbau bis zu einer gewissen Höhe, die sich dann bis zur Beendigung der Gärung nicht wesentlich veränderte. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 wiedergegeben.

Aus den Ergebnissen geht hervor, daß ein großer Teil der Gerbstoffe durch den Trub mit entfernt wird. Wird der Trub mit zur Untersuchung herangezogen, so wird der Gerbstoffwert des Mostes fast erreicht. So

Tabelle 6. *Gerbstoffgehalt im Weißwein (mg/l).*

Zeltinger Schwarzlay 1948 . . .	228	Zeller schwarzer Herrgott 1949 .	268
Trabener Rickelsberg	196	Arrasburger Schloßberg 1949 . .	235
Graacher Himmelreich 1949 . . .	188	Zeller schwarze Katz	198
Trittenheimer Laurentiusberg . .	236	Briedeler Herzchen 1948	208
Clüsserather Bruderschaft 1948 .	304	Klottener Brauneberg	236
Bernkasteler Rosenberg 1948 . .	240	Neefer Frauenberg 1949	178
Trittenheimer Sonnteil	248	Wiltinger Rosenberg 1949	164
Briedeler Nonnenberg	179	Buchrother Reizenkopf 1948 . .	246
Neumagener Sonnenuhr 1949 . .	180	Aßmannshäuser Spätrot	220
Burger Hahnenschrittchen . . .	218	Dhroner Hofberg 1948	210
Trabener Königsberg 1948 . . .	248	Winzenheimer Rosenheck	320
Mesenicher Berg 1948	168	Ediger Feuerberg 1949	198
Winninger Röttgen 1949	174	Ellerer Kaplay	202
Trabener Würzgarten 1948 . . .	190	Okfener Bocksteiner 1948	240
Ürziger Schwarzlay	220	Müdener Flachlay 1949	182
Beilsteiner Schlossberg	216	Valwiger Schwarzenberg 1948 . .	170
Piesporter Falkenberg 1948 . . .	164	Kinheimer Löwenberg	234
Erdener Kriebsley 1947	198	Aldegunder Palmlay 1948 . . .	186
Winninger Brückstück 1948 . . .	232	Cröver Niederberg 1949	243
Enkircher Monteneubel	202	Burger Schloßberg 1947	254
Brauneberger Riesling 1948 . . .	248	Treiser Greth	197
Reiler Falklay 1949	168	Wehlener Riesling 1948	164
Traubenwein, französisch	484	Kestener Herrenberg 1949 . . .	178
Deutsch. Schaumwein, Hickemeyer	252	Brennwein, hell	57
Traubenwein, französisch	236	Leinsweiler Sonnenberg 1949 . .	142
Französischer Weißwein	256	Nitteler Leiterchen 1949	182
Wallertheimer Wiesberg 1949 . .	174	Gabsheimer Berg	178
Lohrberger Hang 1949	162	Alzeyer Natur 1949	132
Französischer Weißwein	362	Liebfrauenmilch 1949.	220
Französischer Weißwein	280	Mehringer Goldkupp 1949	200
Alzeyer 1950	128	Brennwein, hell	42
Alzeyer 1950	98	Französischer Traubenwein . . .	434
Niersteiner Domthal 1949 . . .	188	Heimersheimer Kahlig 1950 . . .	108
Liebfraumilch 1949	388	Heimersheimer Kahlig 1950 . . .	192
Maikammerer Weißwein 1950 . .	508	Heimersheimer Kahlig 1950 . . .	89
Zilavka, Herzegowina	644	Herrweilerer Ottenthal 1950 . . .	178
Französischer Weißwein.	506	Heimersheimer Krähberg 1950 . .	132
Hybriden-Wein	57	Heimersheimer Krähberg 1950 . .	262
Dienheimer Roßwiese.	396	Deutscher Obstsekt, Rheinperle .	608
Guntersblumer Riesling	114	Brennwein, hellgelb	68
Gau Bickelheimer 1948	80	Brennwein, blaßgelb	60
Udenheimer Goldberg	324	Schwarze Eul' 1948, Mosel . . .	236
Winninger Sternberg	264	Trabener Schloßberg 1948 . . .	196
Kestener Herrenberg 1949 . . .	152	Enkircher Steffensberg 1949 . .	226
Pündericher Marienburg 1948 . .	324	Brennwein, hellgelb	71

wurden bei der am 1. 11. 1950 entnommenen Probe in der klaren, überstehenden Flüssigkeit 216 mg Gerbstoff in 100 ml, nach dem Aufrühren des Trubes 436 mg in 100 ml gefunden.

Eine Vergärung der Maische bei Zimmertemperatur ergab dieselben Werte.

Aus dem Weingut der Stadt Frankfurt a. M. in Hochheim a. M. stand uns eine Reihe von Jungweinen zur Verfügung, die noch nicht vollständig ausgegoren waren. Die Gärung war jedoch soweit fortgeschritten, daß vom Trub abgezogen werden konnte und der Jungwein klar und hell war. Die Weine wurden am 14. 12. 1950 und am 12. 1. 1951, kurz nach dem ersten Abstich, auf ihren Gerbstoffgehalt geprüft und, wie aus der Tab. 5 hervorgeht, veränderte sich der Gerbstoffgehalt im Jungwein innerhalb von einem Monat kaum.

Der Gerbstoffgehalt von Weinen verschiedener Herkunft.

Mit der beschriebenen Methode wurde noch eine größere Anzahl von Weinen der verschiedensten Provenienz untersucht, und zwar *Weiß-*, *Rot-* und *Dessert*weine.

Das reichhaltige Zahlenmaterial zeigt, daß *Weiß*weine den geringsten Gerbstoffgehalt aufweisen, wobei die Werte der Inlandsweine niedriger liegen, als die der ausländischen. Besonders die *spanischen* und *französischen* Weißweine weisen einen verhältnismäßig hohen Gerbstoffgehalt auf.

Tabelle 7. *Gerbstoffgehalt im Rotwein (mg/l).*

Macon 1941, franz. Burgunder	858	Französischer Rotwein	188
Roter Dessertwein, Italien	864	Italienischer Rotwein	716
Groß Winternheimer 1949	348	Französischer Rotwein	450
Bertolli, ital. Rotwein	436	Italienischer Rotwein	864
Französischer Rotwein	944	Egri Bikavier 1946 Ungarn	866
Malaga Morena, Spanien	620	Tokajy Szamonoini	278
Chianti Bertolli 1940	460	Italienischer Rotwein	396
Italienischer Rotwein	410	Italienischer Rotwein	538
Italienischer Rotwein	306	Rotwein, Beaujolais	492
Französischer Rotwein	940	Malaga, fine old, Spanien	706
Roter Dessertwein	520	Rotwein, Burgunder	670
Beaujolais	450	Rotwein, Macon	823
Rotwein Sauternes	230	Italienischer Rotwein	348
Rotwein Bordeaux	216	Italienischer Rotwein	390
Haut Médoc	798	Chianti, Italien	502
Saint Emillion	872	Rotwein Sauternes	288
Marsala, Italien	996	Rotwein, Frankreich	910
Marsala, Italien	579	Chianti Bertolli	522
Marsala, Italien	396	Französischer Rotwein	842
Italienischer Rotwein	668	Französischer Rotwein	768
Italienischer Rotwein	648	Malaga, dunkel süss	596

Bei *Rotweinen* wurde der höchste Gehalt an Gerbstoffen festgestellt, wobei wieder die *französischen* Weine hervorstechen.

Die Gerbstoffwerte für *Dessertweine* zeigen, den Erwartungen entsprechend, große Schwankungen.

Tabelle 8. *Gerbstoffgehalt im Dessertwein (mg/l).*

Wermutgrundwein	408	Malaga, Dessertwein, Österreich	156
Muskatwein goldig	216	Malvasier, Dessertwein, Griechenl.	336
Dessertwein, goldgelb	398	Dessertwein, Malaga	296
Muskateller, Östreich	100	Samos Holland	140
Dessertwein, weiß, Italien	240	Dessertwein, goldgelb	140
Dessertwein, goldgelb, Italien	162	Malaga, französisch	190
Vermouth, rein	190	Wermutwein	160
Dessertwein, dunkelbraun	724	Mistella Rosée, französisch	306
Malaga Nabarra, französisch	324	Tarragona, Spanien	358
Dessertwein, Malaga, Italien	348	Malaga, dunkel	620
Pomera, Frucht-Wermut	120	Mistella Muscaté, französisch	436
Haut Sauternes 1946	390	Dessertwein, goldgelb	98
Muskateller, Dorado Dolce	348	Wermutgrundwein	254
Vermouth, französisch	240	Wermutgrundwein	225
Vermouth, französisch	240	Bordeaux, weiß	398
Dry Sack Sherry, Spanien	256	Bordeaux, weiß	396
Dessertwein, französisch	192	Deutscher Wermutwein, Brentani	540
Wermutwein, weiß	132	Wermutgrundwein, rotgold	362
Wermutwein, weiß	140	Deutscher Wermutwein, Art Torino	324
Tarragona, weiß, Spanien	180	Tokajer Ausbruch 1946, 4-buttig	396
Samos, Original, Griechenland	178	Dessertwein, goldgelb, Griechenld.	100
Urcam, Quinquina Rouge, Apéritif	160	Wermutwein, Montpellier	306
Wermutgrundwein, französisch	78	Dessertwein, Ungarn	476
Dessertwein, Tarragona	516	Dessertwein, rot, Ungarn	250
Dessertwein, gelbbraun	100	Tokajer Ausbruch 1945, 5-buttig	388
		Rotwein-Punsch-Konzentrat	280

Nach Abschluß der Dissertation von G. Krieger (Februar 1951), über die im wesentlichen in den vorstehenden Mitteilungen berichtet wird, erschien eine Arbeit von W. Lang (Die Pharmazie **6**, 137 [1951]), in der über die quantitative Bestimmung von Gerbstoff referiert wird. Die hier beschriebene Mikromethode zur Bestimmung von Gerbstoff beruht auf einer colorimetrischen Bestimmung der Färbung von Gerbstoffen mit Phosphorwolframsäure, unterscheidet sich aber in der Anwendung der Reaktionslösungen und in der Art der Versuchsdurchführung.

Von dieser Arbeit haben wir erst nach der Drucklegung der eigenen erfahren, so daß eine vergleichsweise Nachprüfung noch nicht möglich war.

Prof. Dr. Dr. W. Diemair, Frankfurt a. M., Paul-Ehrlichstr. 40.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur. Autenrieth-Keller: *Quantitative chemische Analyse zum Gebrauch in Chemischen und Pharmazeutischen Laboratorien.* Achte erweiterte und verbesserte Auflage von o. Prof. Dr. O. Keller. XX, 292 Seiten mit 21 Abbildungen im Text. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1951. Preis geb. DM 11,—, brosch. DM 10,—.

Gegenüber der im Jahre 1947 erschienenen 7. Auflage[1] hat das Werk wieder verschiedene Erweiterungen und Verbesserungen erfahren. Kurze Abschnitte über Photometrie und über Chromatographische Adsorptionsanalyse sind neu geschrieben worden. Auch unter den Übungsaufgaben sind einzelne Verfahren neu aufgenommen worden, so die Bestimmungen von Molybdän und Aluminium in Form der Oxinate, die Fällung des Aluminiums aus der Aluminatlösung mit CO_2, die Bestimmung des Kobalts als Oxalat usw. Andere Verfahren, die sich nicht bewährt haben, sind gestrichen worden. Kleinere Verbesserungen und Änderungen wurden an vielen Stellen auf Grund der praktischen Erfahrung im Laboratoriumsunterricht angebracht. Das Werk wird demnach seine Aufgabe wie bisher auch weiterhin bestens erfüllen. A. Kurtenacker.

Einen neuartigen Apparat zur Trübungsmessung von nur leicht schleierigen Materialien beschreiben R. B. Barnes und Ch. R. Stock[2]. Grundlage des Verfahrens ist die photoelektrische Ermittlung des Quotienten von in der Strahlungsrichtung abgebeugtem zu normal durchgelassenem Licht. Diese Messung erfolgt mittels und innerhalb einer matt weißen Hohlkugel (Abb. 1 *a*), die bei *d* und *e* zwei genau diametrale Öffnungen zum Ein- und Austritt des Meß-Lichtstrahles trägt. Der Strahl entstammt der Lichtquelle *b* und passiert, optisch scharf gebündelt und abgeblendet, bei *c* in einer Küvette die zu messende Probe. Die Austrittsöffnung *e* der Photometerkugel kann mittels der Klappe *f* geschlossen werden; es wird alsdann das gesamte eingestrahlte Licht innerhalb der Kugel reflektiert zurückgehalten und durch 4 Photozellen *g* gemessen. Bei *geöffneter* Klappe *f* wird dagegen der geradlinig hindurchtretende Lichtstrahl mittels einer sinnreichen Vorrichtung *i*[3] erst hinter der Kugel absorbiert, so daß die Photozellen nur das durch

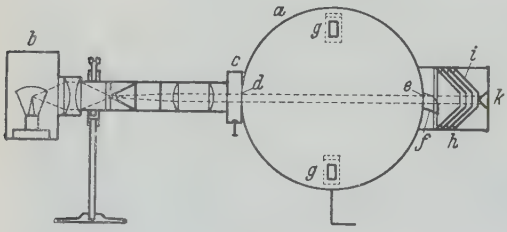


Abb. 1. Trübungsmesser nach Barnes und Stock.

[1] Vgl. diese Z. **129**, 207 (1949).

[2] Analytic. Chemistry **21**, 181 (1949).

[3] Serie abgestumpfter Kegel aus Kupfernetz vor einem verchromten Endkonus *k*; außer letzterem ist der gesamte Raum *h* mattschwarz gehalten, wobei sich ein äußerst niedriger Reflexionsfaktor ergibt.

die Probe *abgebeugte* Licht messen. Betragen die Ausschläge des Galvanometers im Falle des total reflektierten und im Falle des frei austretenden Lichtstrahles D_1 bzw. D_2, die einmalig zu ermittelnde Apparatekonstante T_i, so beläuft sich die gesuchte Trübung T auf $100\ D_2/D_1 - T_i$, bzw., falls dabei eine Änderung des Galvanometer-shunts von S_1 auf S_2 erforderlich war, auf $T = 100\ D_2S_1/D_1S_2 - T_i$. Das Verfahren ist zur Prüfung zahlreicher technischer Flüssigkeiten, transparenter Kunststoffe usw. geeignet. Durch eine relativ einfache rechnerische Beziehung zwischen Trübungsgrad, Dichte und durchschnittlicher Teilchengröße (bzw. der damit verknüpften „spez. Oberfläche") läßt sich die letztere Größe in Pulversuspensionen gleichfalls bequem bestimmen. Als Beispiel hierfür ist die Messung der relativen spez. Oberfläche suspendierter Zementteilchen angeführt; das Verfahren dürfte mit gleichem Erfolg auch auf andere suspendierte Pulver zu übertragen sein. R. Klockmann.

Hochfrequenz-Titrationen. W. J. Blaedel und H. V. Malmstadt[1] haben nunmehr auch ein 350-MHz-Titrimeter beschrieben, mit dem früher angestellte Überlegungen[2] bewiesen werden, daß nämlich das Konzentrationsoptimum bei Hochfrequenztitrationen mit der Frequenz steigt. So sind mit dem 350 MHz-Titrimeter Titrationen 0,1—0,5 m Lösungen mit beträchtlicher Genauigkeit möglich. Ausführlich wird ein $^1/_4$ λ-konzentrischer Leitungsoszillator nach Solley[3] beschrieben, der in seiner Frequenzkonstanz noch verbessert wurde. Als Frequenzmischer wird ein Duodioden-Mischer, als Frequenzmesser ein Krystallduplikator verwendet. Reproduzierbarkeit der Messungen ist allein abhängig von der Präzision, mit der ein solcher Oszillator gebaut wird. Auch die Empfindlichkeit ist durch die mechanische Anordnung bestimmt.

Die Titration wird in der Weise ausgeführt, daß zunächst eine rohe Bestimmung des Äquivalenzpunktes vorgenommen wird, der dann die genaue Titration mit 0,5 ml-Portionen von beiden Seiten des Äquivalenzpunktes folgt, ausgehend von einer Maximalfrequenzabweichung von 5000 Hz. Der Äquivalenzpunkt von 0,05 m Mercurinitratlösung konnte mit 0,1 m Thiocyanatlösung auf 0,1% genau bestimmt werden. Das gleiche gilt für die Titration von 0,05 m Oxalsäure mit 0,025 m Thoriumnitratlösung. Selbst große Fremdelektrolytgehalte wie z. B. ein neunfacher $NaNO_3$-Überschuß bei Titrationen von 0,1 m NaCl-Lösung mit 0,1 m $AgNO_3$-Lösung stören die Bestimmung des Äquivalenzpunktes nicht.

Die mercurimetrische Chloridbestimmung in saurer Lösung mittels Hochfrequenz-Titration wird von W. J. Blaedel und H. V. Malmstadt[4] in Fortsetzung grundsätzlicher Untersuchungen über dieses Verfahren[5] angegeben. Das Verfahren wird mit potentiometrischen und konduktometrischen Bestimmungen und mit Titrationen mit 1,5-Diphenylcarbazid verglichen.

Bei einem 30 MHz-Titrimeter liegt der günstigste Konzentrationsbereich bei 20—25° C zwischen 0,003 und 0,02 m NaCl- bzw. 0,0007 und 0,004 m HCl-Lösungen. Ein Salpetersäure-Gehalt zwischen 0,00004 und 0,003 m im Titrationsendpunkt beeinflußt die Ergebnisse nicht. Mit steigendem Sublimat-Gehalt verliert der Äquivalenzpunkt an Zuverlässigkeit, es muß daher die Chloridlösung (0,1 m) mit der Mercurinitrat-Lösung (0,1 m) titriert werden. Kationen stören, sofern sie Chlor-

[1] Analytic. Chemistry **22**, 1413 (1950).

[2] J. W. Blaedel u. H. V. Malmstadt, Analytic. Chemistry **22**, 734 (1950); vgl. diese Z. **132**, 288 (1951).

[3] B. J. Solley, Wireless World **51**, 170 (1945).

[4] Analytic. Chemistry **22**, 1410 (1950).

[5] Analytic. Chemistry **22**, 734 (1950); vgl. diese Z. **132**, 288 (1951).

Ionen fällen oder komplex binden. Cu, Fe(III) und Pb in dem Chlor-Ion äquivalenter Menge stören nicht, ebenso wenig Phosphat-, Acetat-, Oxalat-, Borat- und Fluor-Ionen. Cyanid darf nicht anwesend sein. Der Äquivalenzpunkt konnte auf 0,03 ml 0,01 m Mercurinitrat-Lösung genau ermittelt werden. K. Cruse.

Gasanalyse. Den von F. E. Blacet und P. A. Leighton[1] angegebenen *Apparat für die Gas-Mikroanalyse* hat V. M. Lewis[2] durch Anbringung einer vereinfachten Analysenkammer und eines Metallschraubenhahnes für die Bewegung des Quecksilberfadens verbessert. A. Eichler.

Einen gegenüber früheren Veröffentlichungen[3] vereinfachten *Apparat für die Mikrogasanalyse* beschreiben C. N. Stover, W. S. Partidge und W. M. Garrison[4]. An dem Schliffkern *B* (Abb. 1) können die verschiedenen für eine Gasanalyse notwendigen Absorptions- oder Verbrennungsröhren angesetzt werden. Das in der Abbildung gezeichnete Verbrennungsrohr ist neu konstruiert. Die Stromzuleitung erfolgt durch zwei 1 mm starke Wolframdrähte, an deren Ende eine kleine Platinspirale angeschweißt ist. Eine besondere Wasserkühlung des Schliffes *B* ist im Gegensatz zu früher nicht mehr erforderlich. Vor Durchführung einer Gasanalyse evakuiert man *A* durch *D* und das Gefäß *F* durch den Hahn *G*. Das 2. Rohr von *G* stellt die Verbindung mit dem zu untersuchenden Gasvorrat her. Während des Evakuierens hält man das Niveau des in *N* befindlichen Quecksilbers mit Hilfe von *L* und *J* unter der Marke *H*. Wenn der Druck in *F* unter 10^{-5} mm gesunken ist, läßt man die zu untersuchende Gasprobe durch *G* einströmen und hebt hierauf das Quecksilberniveau bis zur Marke *I*, indem man durch *L* vorsichtig Luft einströmen läßt. Aus der Höhendifferenz des Quecksilber-Meniskus im Manometer *M* und in *F* kann die Gasmenge in *T* gemessen werden. Durch Drehen des Hahnes *C* und Heben des Quecksilberspiegels wird das Gas aus *T* in die passende Reaktionsröhre übergeführt. Nach erfolgter Absorption führt man den Gasrest durch Senken des Quecksilberspiegels bis *H* nach *F* zurück und schließt Hahn *C*. Man komprimiert das Gas wieder durch Heben des Quecksilbers bis zur Marke *I* und liest am Manometer *M* den Druck ab. Die Differenz der beiden Manometerablesungen ergibt nach Anbringen einer Korrektur für den in der Reaktionsröhre zurückgebliebenen Gasrest die Volumänderung im Reaktionsrohr. Die Korrektur ergibt sich aus dem Volumverhältnis der Gefäße *A* und *F* (Das Volumen von *A* beträgt im vorliegenden Fall etwa 0,4% des Volumens *F*). Bei Verbrennung der Kohlenwasserstoff-Fraktion in der neuen Verbrennungsröhre ohne Wasserkühlung kann die bisher durch Ozonbildung erforderliche Korrektur wegfallen, weil kein Ozon entsteht, wenn man mit höchstens 10% Sauerstoffüberschuß verbrennt.

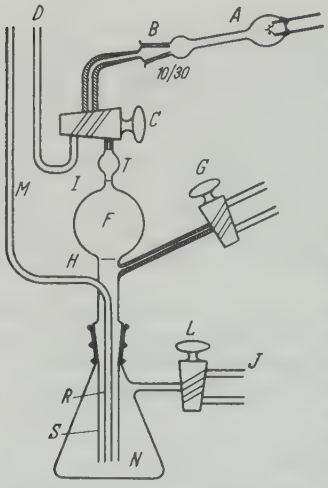


Abb. 1. Apparat zur Mikrogasanalyse nach Stover u. Mitarbeitern.

[1] Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. **3**, 266 (1931); vgl. diese Z. **96**, 361 (1934).

[2] Analytic. Chemystry **21**, 635 (1949).

[3] K. W. Saunders und H. A. Taylor, J. Chem. Phys. **9**, 616 (1941); W. M. Garrison und M. Burton, J. Chem. Phys. **10**, 730 (1942).

[4] Analytic. Chemistry **21**, 1013 (1949).

S. S. Burke[1] beschreibt ausführlich Aufbau und Handhabung einer *Präzisions-Gasmikrobürette*, die bei kleinsten Gasvolumina mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,05 mm³, bei 200 mm³ mit $\pm$ 0,1 mm³ Genauigkeit arbeitet. Die horizontal aufgestellte Bürette besteht aus dem eigentlichen Büretten- und dem dazu parallelen Manometerrohr, die beide durch ein kurzes Verbindungsstück verbunden sind. Die Lumina der Rohre betragen mindestens 2 mm. Capillare Verengungen sind möglichst vermieden worden. Das auf beiden Seiten durch Hg abgesperrte Gasvolumen wird durch Verschiebung eines Stempels mikrometrisch gemessen. Man liest die Mikrometerstellung ab, wenn der rechte und der linke Meniscus der Gasblase eine Marke im verengten Teil der Bürette passieren. Das Volumen ergibt sich dann aus der Differenz der Ablesungen und dem Durchmesser des Stempels. Die Bürette ist von einem Wassermantel umgeben. Die trotzdem noch während der Messung auftretenden Temperaturänderungen werden ebenso wie die kleinen Druckschwankungen durch das Manometerrohr kompensiert. Dieses enthält an dem einen Ende in einer thermometerkugelartigen Ausbauchung eine durch Hg abgeschlossene Luftblase, deren Meniscus ebenfalls durch einen Stempel reguliert wird. — Die capillare Spitze der Bürette endet in einer Hg-Wanne, in der sich auch die als Absorptionspipetten usw. dienenden Reagensgläser befinden. Als Absorptionsmittel werden feste Substanzen verwendet. Die Brauchbarkeit des Apparates wird durch Bestimmungen des Sauerstoffs (durch Absorption mit gelbem Phosphor) und des Stickoxyduls (durch Reduktion mit Wasserstoff) belegt. H. Mesech.

Für die Analyse von Naturgas bringt Martin Shepherd[2] eine Gegenüberstellung der beiden bekannten Absorptions- und Verbrennungsmethoden ohne (A) bzw. mit (B) direkter Bestimmung des für die Verbrennung verbrauchten Sauerstoffes. Die Werte stammen aus 12 Laboratorien.

Genaue Vorschriften für Methode A und B werden angegeben. Bei Methode B werden für die Bestimmung von Sauerstoff und Kohlendioxyd vor bzw. nach der Verbrennung gesonderte Pipetten verwendet. Alle Flüssigkeiten werden mit den betreffenden Gasen vorher sorgfältig ins Gleichgewicht gebracht. — Häufigkeitsdiagramme der jeweils gefundenen Werte lassen folgendes erkennen: Methode B ergibt eine größere Genauigkeit in der Bestimmung von Kohlendioxyd, Sauerstoff, Stickstoff, Methan und Äthan, ebenso für die Berechnung des Heizwertes und des spezifischen Gewichtes. Die Reproduzierbarkeit der Werte ist bei Methode B besser für die Bestimmung von Kohlendioxyd, Sauerstoff, Stickstoff und für den berechneten Heizwert, während die Methode A besser reproduzierbare Werte liefert für Methan und das spezifische Gewicht. Für Äthan erscheint die Reproduzierbarkeit nach Verfahren A und B gleich. Die nach der Methode B (mit Sauerstoffbestimmung) gewonnenen Ergebnisse können mit den massenspektrometrisch erhaltenen Zahlen in Einklang gebracht werden, während dies bei der Methode A nicht der Fall ist. W. Schmieden.

F. Brooks, L. Lykken, W. B. Milligan, H. R. Nebeker und V. Zahn[2] beschreiben eingehend die Methoden für die Analyse von Gasen durch Absorption und Verbrennung, die sich in der amerikanischen Petroleumindustrie während der letzten 10 Jahre bewährt haben. Auf die mit vielen Abbildungen ausgestattete Arbeit, die sich für eine auszugsweise Wiedergabe nicht eignet, sei hingewiesen. R. Lang.

---

[1] Mikrochemie (Wien) **35**, 135 (1950); vgl. auch S. S. Burke, Analytic. Chemistry **21**, 633 (1949).

[2] Analytic. Chemistry **22**, 881 (1950).

Spektralanalyse. Edwin K. Jaycox[1] bearbeitet die *quantitative spektrochemische Analyse von Aschen, Niederschlägen, Flüssigkeiten und gemischten Proben.* Er bemüht sich hierbei um ein möglichst umfassend anwendbares Analysenverfahren. Standardproben werden aus Graphit und definierten Mengen der zu bestimmenden Elemente hergestellt. Ihnen wird soviel Kupfer oder Blei beigefügt, daß dadurch die spektrochemischen Eigenschaften der Proben weitgehend festgelegt werden. Demnach können Cu oder Pb gleichzeitig als spektrochemischer Puffer und als Bezugselement verwendet werden. Liegt die Analysensubstanz als anorganische Lösung vor, so wird Cu oder Pb in salpetersaurer Lösung zugesetzt, zur Trockne eingedampft und der Rückstand 15 min auf 600° C erhitzt. Dann wird das Material im Verhältnis 1 : 1 mit Graphitpulver gemischt, in die Bohrung eines Graphitstiftes eingepreßt, der als untere Elektrode (Anode) dient. Als obere Elektrode wird ein Graphitstift mit ebener Endfläche verwendet. Die Anregung erfolgt mit Gleichstrom-Dauerbogen 12 Amp. Andere Analysenmaterialien werden in ähnlicher Weise verarbeitet: Papier, Gummi, Öl usw. werden verascht, feste Substanzen werden pulverisiert und sämtlichen Materialien wird Graphitpulver mit spektrochemischem Puffer zugesetzt. Die Standardproben enthalten die nachzuweisenden Elemente in abgestuften Mengen. Sie sind für die verschiedenen Analysenmaterialien allgemein anwendbar. Analysenlinienpaare von Cu bzw. Pb mit folgenden Elementen werden angegeben: Al, Sb, As, Ba, Bi, B, Cd, Ca, Cu, Ge, Fe, Pb, Mg, Mn, Ni, P, Si, Ag, Sr, Sn, Ti, W, Zn. Die Genauigkeit liegt in der Größenordnung von $\pm$ 10—15% oder besser. J. van Calker.

Eine spektrographische Mikrobestimmung von Beryllium-staub in Luftproben beschreiben G. E. Peterson, G. A. Welford und J. H. Harley[2], mit der sehr kleine Be-Gehalte erfaßt werden können; die kritische Grenzkonzentration der Vergiftungsgefahr liegt bei Be-Mengen von 0,01 μg/m^3 Luft. Das Verfahren beruht darauf, zunächst die Staubprobe aus der Luft durch Filtrierpapier abzusaugen, dann herauszulösen und von störenden Begleitstoffen zu trennen; Beryllium wird dann mit bekannten Aluminiummengen zusammen als Trägersubstanz gefällt und im Lichtbogen verglüht. Die dadurch erzeugten Spektrallinien von Be und Al werden im Spektrographen aufgenommen und ihre photographischen Schwärzungsdichten miteinander verglichen, woraus sich der Berylliumgehalt mit einem Fehler von rund 20% bestimmen läßt. Zur Messung werden die Linienpaare Be 2348/Al 2367 für 0,005—0,2 μg Be bzw. Be 2650/Al 2367 für 0,1—10 μg Be benutzt. Die Eichkurve mit bekannten Be-Mengen verläuft geradlinig. H. Zellner.

Eine Methode der spektrographischen Bestimmung von Kupfer (besonders in organischem Material) wird von E. Roux und C. Husson[3] beschrieben. Man photographiert die 3247 A-Linie des Kupfers, welches die stärkste Linie ist und in ihrer Nachbarschaft keine störenden Linien besitzt.

Von der konstant zu haltenden Arbeitstechnik ist folgendes erwähnenswert: Auf den Spitzen von Glasnadeln, die auf einer Korkplatte befestigt sind, verteilt man je 1 Wattebausch von etwa 3 mm $\varnothing$, imprägniert ihn gleichmäßig mit 0,1 ml der zu untersuchenden Lösung und trocknet ihn bei 100°. Dann führt man ihn in die 3 mm weite und 4 mm tiefe Höhlung der Kathodenkohle ein. — Die beiden horizontal liegenden Kohleelektroden fixiert man dadurch in ihrer Lage, daß man ihr Bild auf einen Schirm wirft, auf den 2 Marken eingezeichnet sind. Mit ihrer Hilfe stellt man die Elektroden ein. — Einen etwaigen Cu-Gehalt der Kohleelektroden kann man dadurch eliminieren, daß man sie in Kathodenstellung

[1] Analytic. Chemistry **22**, 1115 (1950).
[2] Analytic. Chemistry **22**, 1197 (1950).
[3] Annales agronom. **1**, Ser. A, 494 (1950).

bringt und 20 sec einen Strom von 20 A durch den Bogen gehen läßt. — Während der Messung schickt man 10 sec lang 10 A durch den Kohlebogen. Sollte die Verbrennung der Baumwolle mehr als 10 sec beanspruchen, kann man den getrockneten Bausch mit 0,1 ml Königswasser befeuchten und nochmals trocknen oder man kann bei zu großem Überschuß an organischer Substanz (wie bisweilen bei der Analyse organischen Materials) die Lösung bis zur unteren Grenze der Empfindlichkeit, d. h. 0,5 mg/l, verdünnen. Die Cu-Konzentration der Eichlösungen variiert zwischen 1 und 10 μg pro ml. Die Spektren der Eichlösungen brauchen nicht auf jeder Platte aufgenommen zu werden. Man kann nach BERTRAND[1] verfahren. — Die Genauigkeit der Messungen wird mit 5% angegeben. H. MESECH.

H. BUCKLE und A. KEIL[2] führten einen *Vergleich zwischen Mikro-Härteprüfung und spektrographischer Lokalanalyse* zur Feststellung kleiner Diffusionszonen durch. Bei Duraluminium-Blechen, die zum Schutz gegen Korrosion mit einer dünnen Reinaluminiumschicht überzogen werden, besteht die Gefahr, daß unter dem Einfluß einer Wärmebehandlung Kupfer durch Diffusion bis an die Oberfläche der Plattierung gelangt, und den Korrosionsschutz damit zunichte macht. Zur Bestimmung dieser Diffusionsvorgänge werden an schräg angeschliffenen Blechen Paralleluntersuchungen mit dem Zeißschen Mikrohärteprüfer und mit spektralanalytischen Methoden zur Kupferbestimmung gemacht. Zur spektralen Anregung dient die Tesla-Entladung eines Pfeilstickergerätes, welche durch eine feine Bohrung in einem Glimmerblättchen schlägt und so auf eng umschriebene zu untersuchende Stellen gerichtet werden kann. Quantitative Auswertung der Spektren erfolgt über Eichproben nach den üblichen Verfahren. Mikrohärteprüfer und Spektralanalyse ergeben genau parallel laufende Kurven, die den klassischen Diffusionsgesetzen folgen. Bemerkenswert ist, daß Mangan, dessen Linien in der Seele des Bleches deutlich auftreten, sich an der Diffusion nicht wie die anderen Elementen zu beteiligen scheint.

Luigi RICCOBONI, Antonio FOFFANI und Tito PERLOTTO[3] behandeln *die spektralanalytische Bestimmung von Gallium in Aluminium*. Die Metalle werden zunächst polarographisch untersucht, Schmelzpunktbestimmungen durchgeführt und die Legierungen sorgfältig im Wasserstoffstrom im Graphittiegel erschmolzen. Da im fraglichen Bereich keine geeigneten Al-Vergleichslinien zur Verfügung stehen, werden als Hilfsspektrum die Linien von Kupfer substituiert. Hierzu lassen die Verf. mit Hilfe eines in den Synchronunterbrecher des FEUSSNERschen Funkenerzeugers eingebauten Umschalters synchron abwechselnd nacheinander eine Entladung zwischen den vertikal übereinander stehenden Legierungselektroden und anschließend zwischen den in der gleichen Funkenstrecke vertikal nebeneinander angeordneten Kupferelektroden übergehen. An jedem Elektrodenpaar geht ein Funke also bei jedem zweiten Durchgang der Transformatorspannung durch das Maximum über. Die Cu-Linien werden nun zunächst mit Al-Linien gekoppelt und anschließend dient Cu als substituiertes Vergleichselement zur Ga-Bestimmung. Die günstigsten Bedingungen wurden gefunden bei einer Kapazität von 12500 cm und bei einer Selbstinduktion von 0,8 mH. Bei einer Ga-Konzentration in Al von 0,008% lag die Fehlergrenze in der Größenordnung von $\pm$ 4%.

Die betriebsmäßige spektrographische Analyse von Gußeisen wird von R. V. RILEY[4] beschrieben, die sich in etwa 6 Jahren gut bewährt hat. Die Proben werden zu

[1] BERTRAND, G., D. BERTRAND und COURTY: Compt. rend. **216**, 520 (1943).
[2] Métaux et Corrosion **25**, 59 (1949).
[3] Gazz. chim. ital. **79**, 344 (1949).
[4] Spectrochim. Acta (Lond.) **4**, 93 (1950).

kleinen, etwa kubischen, Blöckchen gegossen, an einer eingekerbten Stelle durchgebrochen, an der Bruchfläche angeschliffen und dann mit einem kegelförmig angespitzten Graphitstab als Gegenelektrode verfunkt. Zur Anregung dient ein ungesteuerter kondensierter Funke ohne Selbstinduktion. Folgende Elemente werden bestimmt: Si, Mn, Ni, Cr, Cu, Mo, V und Sn.

T. J. Hugo[1] behandelt die *spektrochemische Bestimmung von Magnesium in Gußeisen*, die wegen der starken Abhängigkeit der Duktilität vom Mg-Gehalt besonders im Bereich von 0,01—0,1% Mg in Fe interessiert. Der Verf. entwickelt zunächst ein „feuchtes" Verfahren, bei dem soviel Analysenmaterial in Salpetersäure gelöst wird, daß die Fe-Konzentration 5% beträgt. Zur Herstellung von Standardproben werden reinen Fe-Lösungen abgestufte Mg-Mengen zugesetzt. Als untere Elektrode dient ein mit der einen Seite in die Lösung tauchendes rotierendes Graphiträdchen, welches, ständig neu benetzt, die Analysenflüssigkeit in die Funkenstrecke bringt. Obere Elektrode ist ein Graphitstab mit abgerundeter Endfläche. In den Entladestromkreis des kondensierten Funkens, dessen Sekundärspannung nicht angegeben ist, wird eine für die Reproduzierbarkeit wichtige Selbstinduktion von 0,09 mH eingeschaltet. Die Auswertung erfolgt unter Verwendung der Linienpaare Mg 2790,8/Fe, 2788,1 und Mg 2802,7/Fe 2788,1 in der üblichen Weise. Die Fehlergrenze wird zu 3% angegeben. In einem 2. Teil wird das gleiche Problem in der Weise behandelt, daß kleine Mengen der gelösten Proben auf das eine Ende eines als untere Elektrode dienenden vorher erhitzten Graphitstabes gebracht werden. Die Anregung erfolgt mit Dauerbogen 230 V 13 A. Die Auswertung erfolgt mit den Linienpaaren Mg 2779,8/Fe, 2779,3 und Mg 2802,7/Fe 2779,3. Die Fehlergrenze beträgt bei diesem 2. Verfahren 7%.

R. H. Colin und D. A. Gardner[2] verfahren zur *Bestimmung von Aluminium in Stahl* wie folgt: Nach chemischer Trennung der Stahlproben in die säurelöslichen und säureunlöslichen Bestandteile und Abtrennung von Al_2N_2 liegt der Rest des Aluminiums der säureunlöslichen Form als Al_2O_3 vor. Der säureunlösliche Teil wird nun mit Kaliumpyrosulfat geschmolzen und in schwach saurer Lösung aufgenommen. Nach Zugabe von Eisen als Vergleichselement erfolgt die spektrographische Analyse der Lösungen im kondensierten Funken mit einer besonderen Tropfelektrode. Hierbei fließt die zu analysierende Lösung durch ein senkrecht stehendes Graphitröhrchen von 6 mm äußerem und 1,5 mm innerem Durchmesser an dessen unterm Ende sich 10—20 Tropfen pro Minute ausbilden. Zwischen diesen und der unteren Elektrode, einem zugespitzten Graphitstift, geht die Entladung eines Feussnerschen Funkenerzeugers mit C = 0,021 mF und L = 0,08 mH über. Die Auswertung der spektrochemischen Analysen erfolgt nach der Standardmethode. Die mittlere Abweichung einer Einzelbestimmung vom wahren Gehalt beträgt nach Angabe der Verfasser $\pm$ 0,002%.

Die spektrochemische *Bestimmung von Spuren metallischer Beimengungen in Erdölen* behandeln M. T. Carlson und E. L. Gunn[3]. Dabei beziehen sie sich auf ältere Untersuchungen von L. E. Calkins und M. M. White[4], die mit Funkenanregung 0,01—0,1% einiger Elemente hatten bestimmen können. Dem gegenüber bedeutet die Anwendung der Kathodenglimmschichtmethode durch die Verf. mit einer um 2 Zehnerpotenzen niedrigeren quantitativ erfaßbaren Grenzkonzentration einen großen Fortschritt. Poröse Kohlestifte werden 10 sec bei 10 A im Dauerbogen geglüht und anschließend wird die untere Elektrode (Kathode) noch

[1] J. S. Afric. chem. Inst. **3**, 17 (1950).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 701 (1949).
[3] Analytic. Chemistry **22**, 1118 (1950).
[4] Natl. Petroleum News **38**, Nr. 27, 519 (1946).

glühend 10 min in das zu untersuchende Erdöl gelegt, dem Co und Li als Bezugselemente in bestimmter Menge zugesetzt wurden. Für die Spektralaufnahme wird die so mit dem Öl imprägnierte Kohleelektrode wieder in das Stativ eingesetzt und auf den Spalt des Spektrographen abgebildet. Bei der Belichtung brennt der Bogen 30 sec bei 10 A. Die Auswertung der Spektren erfolgt in der üblichen Weise über Eichaufnahmen synthetisierter Standardproben.

Ganz besonders wertvoll ist eine Arbeit von K. Pfeilsticker über *die gleichzeitige spektrochemische Bestimmung von Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium und Phosphor im Blutserum ohne Veraschung*[1]. Die bei der spektrochemischen Serumanalyse auftretenden Schwierigkeiten beruhen bekanntlich auf der Vielzahl der anwesenden Stoffe, ihrer häufig nur geringen Konzentration und der damit erforderlichen hohen Nachweisempfindlichkeit, der notwendigerweise sehr kleinen Fehlertoleranz, der Verschiedenheit der zu bestimmenden Elemente in ihrem spektrochemischen Verhalten und nicht zuletzt der Anwesenheit der sehr störenden Eiweißstoffe. Pfeilsticker entwickelt nun im einzelnen ein Analysenverfahren, dem vor allem der von ihm angegebene Niederspannungsfunken zugrunde liegt. Wichtig ist weiter eine allgemein anwendbare Zusatzlösung aus Glucose, die mit Glykokoll und Harnstoff kondensiert wird. Sie haftet nach ihrem Eintrocknen fest auf den allgemein in der Arbeit verwendeten Kupfer-Trägerelektroden. Der Lösung wird für jedes Analysenelement ein spektrochemisch besonders geeignetes Bezugselement zugesetzt. Die Zusammensetzung der künstlichen Vergleichslösungen wird weitgehend an die des Serums angepaßt. Die Arbeit enthält außer einer genauen Analysenvorschrift eine Fülle experimenteller Hinweise und Kunstgriffe. Mit einem mittleren Fehler von 3,4—4,3% kann den Anforderungen an die Genauigkeit bei einem Materialbedarf von 0,5—0,1 ml entsprochen werden. J. van Calker.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Literatur. Medicus-Poethke: *Kurze Anleitung zur Gewichtsanalyse.* III. Band der Einleitung in die Chemische Analyse von L. Medicus. 8. Auflage, völlig neu bearbeitet von W. Poethke. IX, 185 Seiten mit 16 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff; Dresden und Leipzig 1951. Preis kart. DM 6,—.

Die 7. Auflage der Anleitung zur Gewichtsanalyse von L. Medicus ist im Jahre 1921 erschienen. Seit dieser Zeit ist auf diesem Gebiete so viel neues Material hinzugekommen und so viel anderes veraltet, daß eine vollkommene Neubearbeitung des Werkes vorgenommen werden mußte. Diese besorgte Prof. Poethke, dem man auch die Umarbeitung der Anleitung zur Maßanalyse verdankt[2]. Die Kationen und Anionen sind in der Reihenfolge des Analysenganges behandelt. Bei jedem Stoff wird zunächst eine Übersicht über die Bestimmungsmöglichkeiten gebracht mit Hinweisen auf Störungen durch Begleitstoffe sowie auf praktische Anwendungen, worauf die Arbeitsvorschriften für die wichtigsten Verfahren folgen. Auf die neuen Methoden mit organischen Fällungsmitteln ist dabei gebührend Rücksicht genommen. Bei den Trennungen wird ebenso wie bei den Einzelbestimmungen Wert darauf gelegt, einen Überblick über die vorhandenen Trennungsmöglichkeiten zu geben, während nur einzelne ausgewählte Verfahren genau beschrieben werden. Den Abschluß des Büchleins bilden Anwendungsbeispiele der Gewichtsanalyse für die vollständige Untersuchung von

[1] Spectrochim. Acta (Lond.) **4**, 100 (1950).

[2] Vgl. diese Z. **129**, 208 (1949).

Mineralien und technischen Produkten. Sehr zu begrüßen sind die vielen Hinweise auf die Original-Literatur, die dem Benutzer eine genauere Orientierung über die einzelnen Methoden ermöglichen. Das Büchlein wird sich im chemischen Praktikum sicher bestens bewähren. A. Kurtenacker.

Nitrit, Nitrat. *Den Mikronachweis von Nitriten und Nitraten* überprüften V. Hovorka und L. Diviš[1] auf Empfindlichkeit und Störungen. Es wurde dabei in einem Mikrotiegel zu einem Tropfen der zu prüfenden Lösung ein Tropfen 5%iger Essigsäure gegeben und der Tiegel mit einem Uhrglas bedeckt, das mit einem Tropfen Diphenylaminlösung (1 g Base gelöst in 100 ml konzentrierter Schwefelsäure) oder Benzidinacetatlösung (0,5 g Base gelöst in 100 ml 10%iger Essigsäure) oder mit einem Streifen Jodstärkepapier versehen war. Diphenylaminblau erscheint bei Anwesenheit von 10 μg Nitrit sofort, bei Anwesenheit von 0,1 μg in 10 min: Grenzkonzentration 1 : 500000. Das Gelborange mit Benzidinacetat bildet sich zwischen 20 sec bei 10 μg und 7—8 min bei 0,1 μg; Grenzkonzentration 1 : 500000. Die am wenigsten empfindliche Jodstärkefärbung braucht 45 sec bei 10 μg und 7—8 min bei 0,5 μg; Grenzkonzentration 1 : 100000. Die Anionen CrO_4'', NO_3', ClO_3', ClO_4', S_2O_8'', CH_3CO_2', SO_4'', $Fe(CN)_6'''$, Br', Cl', CN', PO_4''', AsO_4''', BO_2', CO_3'' und F' wirken nicht störend. AsO_3''' und SCN' stören nur in 500fachem oder größerem Überschuß. Die Anionen J', SO_3'', S_2O_3'', S'', MnO_4', $Fe(CN)_6''''$ und VO_3' müssen als Silbersalze unlöslich gemacht werden durch Behandlung von 2—3 Tropfen der Lösung mit 2—3 Tropfen gesättigter Silbersulfatlösung und Abfiltrieren vom Niederschlag. Die Jodstärkereaktion versagt bei Anwesenheit von CN'-Ion. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Nitrit und Nitrat wird zunächst auf Nitrit wie erwähnt geprüft, dann zerstört man Nitrit durch Zugabe von 1—2 Tropfen kaltgesättigter Natriumazidlösung auf 1—2 Tropfen Prüflösung und 1 Tropfen Eisessig, worauf man 2—3 min lang zur Beseitigung von N_3H abdampft. Dann reduziert man Nitrat mit Zinkstaub und 2—3 Tropfen 20%iger Schwefelsäure zu Nitrit. Die Prüfung auf reduziertes Nitrat ist jedoch, wohl wegen weitergehender Reduktion, weniger empfindlich.

Für die *jodometrische Bestimmung kleiner Mengen salpetriger Säure* geben F. M. Lang und G. Aunis[2] eine Arbeitsvorschrift, bei welcher die störenden Einflüsse, insbesondere die des Sauerstoffs, ausgeschaltet werden. 0,00001 Mole Nitrit (2 ml 0,01 n Lösung) können noch sicher bestimmt werden. Die etwa 2 ml 0,01 n Natriumnitrit-Lösung enthaltende Probe wird im 250 ml Kolben mit etwa 0,5 n Natronlauge auf 20—25 ml ergänzt. Man fügt 1 g Natriumbicarbonat und 2 ml 20%ige Natriumjodidlösung hinzu, setzt einen dreifach durchbohrten Stopfen auf und leitet bis zum Ende der Bestimmung mit Schwefelsäure gewaschenes CO_2 durch. Nach 5 min langem, ziemlich kräftigem Durchleiten läßt man durch einen kleinen Trichter sehr langsam 10 ml 4 n Schwefelsäure zufließen, ersetzt nach 2 min den Trichter durch eine 5 ml-Mikrobürette, gibt schnell 0,004 n Thiosulfatlösung, deren Titer häufig nachkontrolliert werden muß, bis zur Blaßgelbfärbung zu und titriert nach Abspülen der Kolbenwandung und nach Zusatz von 1 ml Stärkelösung auf 0,05 ml genau zu Ende. Diese Standardvorschrift ist in gewissen Fällen (Anwesenheit von H_2O_2, Chinonverbindungen) in bezug auf die Mengen von Natronlauge, Bicarbonat usw., etwas abzuändern.

Nitrat-Ion läßt sich nach einer vorläufigen Mitteilung von Z. G. Szabó und L. Bartha[3] *titrimetrisch bestimmen*, indem man in alkalischer Lösung mit Eisen(II)-hydroxyd zu Ammoniak reduziert und den unverbrauchten Eisen(II)-rest mit

[1] Coll. československ. chem. Commun. **14**, 495 (1949).
[2] Chim. anal. **32**, 139 (1950).
[3] Nature (Lond.) **166**, 309 (1950).

Permanganat zurücktitriert. Bei der Reduktion wird nach dem Vorgehen von J. Cotte und F. Kahane[1] Silbersulfat als Katalysator verwendet. Die Methode kommt infolge der günstigen Äquivalenzverhältnisse (1 Mol Nitrat entspricht 8 Molen Eisen(II)-hydroxyd) hauptsächlich für kleine Mengen unterhalb 20 mg in Betracht.

Man nimmt die Reduktion in kochender 3%iger Natronlauge, die ammoniakalisches Silbersulfat enthält, mit Eisen(II)-hydroxyd vor, das man aus einer gemessenen überschüssigen Menge Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung in der zu untersuchenden Lösung fällt. Nach beendigter Reduktion säuert man mit Schwefelsäure an und nimmt den Überschuß an Ferroeisen mit 0,1 n Permanganatlösung zurück. Die Ionen von Al, Zn, Cd, As(V), Sn(IV), Mo(VI), U(VI), W(VI), Cl, PO_4, B_4O_7, Acetat, ClO_4 stören nicht; die Störungen durch V, As(III), Sn(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Br′, ClO_3', CO_3'', HCO_3', S_2O_8'' können leicht ausgeschaltet werden. H. Zellner.

Bei der *Bestimmung von Nitrat-Ion mit 2,4-Xylenol* nach J. Blom und C. Treschow[2] ersetzt H. Barnes[3] das Abdestillieren des erhaltenen Nitroxylenols durch Extraktion mit Toluol. Die Methode ist in der angegebenen Form auf Mengen bis 20 μg Nitratstickstoff in 5 ml Untersuchungslösung anwendbar. Organische Substanzen stören durch ihre Färbung; mittels eines Blindversuchs ohne Xylenolzusatz kann der Fehler in gewissem Maße behoben werden. Chloride in Mengen von mehr als etwa 0,2 mg/5 ml verursachen zu niedrige Resultate. Nitrite müssen zuvor zu Nitrat oxydiert und der in einer gesonderten Bestimmung gefundene Gehalt daran vom Gesamtwert abgezogen werden. Oxydierende Substanzen dürfen nicht zugegen sein.

Ausführung: 5 ml der zu untersuchenden Lösung versetzt man mit 15 ml 85%iger, stickstofffreier Schwefelsäure, kühlt ab und gibt genau 1 ml einer Lösung von 1% Xylenol in Essigsäure zu. Man erwärmt in geschlossenem Gefäß ½ Std auf 35°, kühlt ab, gibt 80 ml Wasser zu, kühlt wieder ab und bringt in einen Schütteltrichter. Nach Zusatz von 10 ml Toluol schüttelt man einige Minuten nicht zu kräftig; bei zu heftigem Schütteln tritt leicht Emulsionsbildung ein. Nach 15 min Absitzenlassen läßt man die wäßrige Phase ablaufen, gibt zur Toluollösung 10 ml 0,4 n Natronlauge und schüttelt 5 min. Wenn die Lösung nach einigem Stehen klar geworden ist, läßt man die wäßrige Phase ab und mißt in einer 1 cm-Küvette mit Violettfilter (Ilford N-601) die Licht-Durchlässigkeit gegen Wasser. Zweckmäßig ist es, das Toluol nach der Extraktion mit Natronlauge einmal nachzuwaschen und die Waschlauge mit der Hauptlösung zu vereinigen. Die Eichkurve stellt man mit Lösungen von bekanntem Nitratgehalt auf. A. Eichler.

Schwefelverbindungen. *Kleine Mengen H_2S in Gasen,* die u. a. einen Überschuß von SO_2 und CS_2 enthalten, werden von C. G. Ethrington, D. Warren und F. C. Marsden[4] mit einer Genauigkeit von ± 5% durch Colorimetrierung eines As_2S_3-Sols bestimmt. Man absorbiert das Gas in schwach alkalischer Ammoniumarsenitlösung (p_H 8,0—8,5), bringt dann mit Essigsäure-Acetatpuffer auf p_H 5,0, wobei man durch Zusatz von Gelatine das Ausflocken von As_2S_3 verhindert. Die H_2S-Bestimmung wird unter diesen Umständen durch SO_2 nicht beeinträchtigt.

Lösungen: 1. $(NH_4)_2HAsO_3$: 1 g As_2O_3 löst man in möglichst wenig NH_4OH, neutralisiert mit n HCl gegen Phenolphthalein und füllt auf 1 l auf. — 2. Pufferlösung: 95 ml 0,2 n Essigsäure werden mit 5 ml 0,2 n Natriumacetat gemischt. —

[1] Bull. Soc. Chim. **1946**, 542.
[2] Z. Pflanz. Düngung Bodenk. **13a**, 159 (1929).
[3] Analyst (Lond.) **75**, 388 (1950).
[4] Analyst (Lond.) **75**, 209 (1950).

Verfahren: Durch eine Mischung von 5 ml Lösung (1) und 10 ml Wasser saugt man ein bekanntes Gasvolumen mit einer Geschwindigkeit von 500 ml/min. Die Lösung wird in einem 50 ml-Meßkolben mit 5 ml frischer 1%iger Gelatinelösung versetzt und durch Lösung (2) auf p_H 5,0 eingestellt. Eine zu starke örtliche Erhöhung des p_H-Wertes ist hierbei zu vermeiden. Man füllt auf und mißt nach 15 min die Extinktion gegen eine in gleicher Weise bereitete Gaslösung, in der man das As_2S_3-Sol aber nicht entwickelt hat. (Die Autoren arbeiteten mit einem „SPEKKER Absorptiometer" und Ilford Blaufilter Nr. 602.) Für die Herstellung der Eichkurve wurden Na_2S-Lösungen mit einem Bereich von 0—800 μg als Ausgangslösungen verwendet. H. MESECH.

Für die Untersuchung der Polyschwefelwasserstoffe können nach F. FEHÉR, H. KLUG und L. EMMERICH[1] außer der bisher[2] angewandten Pulvermethode, die auf der Zersetzung der Schwefelwasserstoffe mit Quarzpulver und Wägung des entstandenen Schwefels beruht, die jodometrische und argentometrische Titration Verwendung finden. Die Durchführung der auf den Reaktionen $H_2S_n + J_2 = 2\,HJ + n\,S$ und $H_2S_n + 2\,AgNO_3 = Ag_2S + n\,S + 2\,HNO_3$ beruhenden Verfahren wird genau beschrieben.

Über die Bestimmung von Schwefelverbindungen auf Grund der Katalyse der Jod-Azidreaktion[3]*:* $J_2 + 2\,N_3' = 2J' + 3\,N_2$ stellten H. HOLTER und S. LØVTRUP[4] Versuche an, welche ergaben, daß sich das Verfahren sehr gut zur Feststellung kleiner Mengen *Tetrathionat* oder *Cystin* eignet. Tetrathionat verursacht eine Gasentwicklung, die mehrere Stunden lang mit praktisch konstanter Geschwindigkeit fortschreitet. Das Tetrathionat selbst wird dabei nicht verändert. Es können noch 10^{-2} μg S_4O_6'' auf 2—3% genau erfaßt werden, wenn man den Stickstoff in einem CARTESIANischen Taucher auffängt und mißt. Cystin bewirkt außer der Katalyse eine Nebenreaktion. 10^{-3} μg Cystin können aber auf 2,5% genau bestimmt werden, wenn man die gesamte Gasmenge (und nicht die Gasgeschwindigkeit) mißt. Die Hoffnung, daß sich auf die Jod-Azidreaktion eine allgemein anwendbare Methode der Schwefelbestimmung werde gründen lassen, erfüllte sich nicht, weil meist neben der Katalyse eine Oxydation der Stoffe durch Jod stattfindet.

Über die Eignung von Silbervanadat als Absorptionsmittel für SO_2 und Halogen stellte G. INGRAM[5] Versuche an. Bei höherer Temperatur (650° C) absorbiert Silbervanadat nach früheren Beobachtungen des Verfassers[6] SO_2 zuverlässig, bei Raumtemperatur erhielt aber R. BELCHER[7] ungleichmäßige Resultate, indem einige Präparate gute Absorptionsmittel waren, andere sich als vollständig inaktiv erwiesen. Nach den neuen Versuchen von INGRAM liegt dies an der Art der Herstellung der Präparate. Die durch Fällung von Natriumvanadatlösungen mit Silbersalz erhaltenen Produkte, die die Zusammensetzung von Ortho-, Pyro- oder Metavanadat hatten, absorbieren SO_2 nur im feuchten nicht aber im trockenen Zustand. Schließlich wurde ein sehr wirksames Präparat erhalten durch Mischen äquimolekularer Mengen von Ag_2O und $AgVO_3$[8] und darauf folgendes 24stündiges Erhitzen des Gemenges auf 150°. Das Präparat, das in seiner Zusammensetzung

[1] Z. anorg. allg. Chem. **260**, 273 (1949).

[2] FEHÉR, F., B. TALPAY u. E. HEUER: Z. anorg. allg. Chem. **255**, 316 (1948).

[3] Vgl. F. FEIGL: diese Z. **74**, 369 (1928); L. METZ: diese Z. **76**, 347 (1929).

[4] C. r. Trav. Labor. Carlsberg, Sér. chim. **27**, 72 (1949).

[5] Analytica Chimica Acta **3**, 137 (1949).

[6] J. Soc. Chem. Ind. **62**, 175 (1943).

[7] J. Soc. Chem. Ind. **64**, 111 (1945).

[8] Herstellung von $AgVO_3$ vgl. H. T. S. BRITTON und R. A. ROBINSON: J. Chem. Soc. **1930**, 2328; **1933**, 516.

dem Orthovanadat Ag_3VO_4 entspricht, und beim Behandeln mit Wasser nur eine schwach alkalisch reagierende Flüssigkeit gibt, absorbiert unter Wärmeentwicklung große Mengen SO_2. Man verwendet es am besten als feines Pulver. Die Erschöpfung des Präparates wird durch Farbwechsel von grün nach braun angezeigt. Da CO_2 von dem Präparat nicht aufgenommen wird, eignet es sich sehr gut zur Kohlenstoffbestimmung in schwefelhaltigen Stählen, außerdem kann es zur C-Bestimmung in organischen Verbindungen dienen, die Halogen und Schwefel nebeneinander enthalten.

Die *Sulfatbestimmung nach dem Verfahren von* F. W. Küster und A. Thiel[1] *in Gegenwart von Eisen(III)-salz* wurde von O. Milner und W. M. McNabb[2] neu untersucht. Die günstigsten Resultate ergaben sich, wenn man die verdünnte $BaCl_2$-Lösung sehr langsam (1—1,5 ml/min) zu der nahezu siedend heißen ammoniakalischen Probelösung zufließen ließ. Kochen darf die Lösung nicht, weil sich der $Fe(OH)_3$-Niederschlag sonst nicht mehr vollständig in Salzsäure löst. Die Zugabe von Salzsäure soll unmittelbar nach der Fällung erfolgen.

Ausführung: Man versetzt die auf 200 ml verdünnte Probelösung mit 5 ml Ammoniaklösung (0,90), erhitzt fast zum Kochen und fügt 5%ige $BaCl_2$-Lösung tropfenweise mit der Geschwindigkeit von 1—1,5 ml/min unter ständigem Rühren im Überschuß zu (Überschuß etwa 5 ml). Hierauf neutralisiert man mit konz. Salzsäure, gibt 1 ml Überschuß je 100 ml Lösung zu, stellt den Becher 3 Std auf ein Dampfbad, läßt auf Raumtemperatur abkühlen und dekantiert sorgfältig, ohne den Niederschlag aufzurühren durch ein Papierfilter (Whatman Nr. 42 oder 44). Man wäscht das Filter mit verdünnter heißer Salzsäure (2 ml konz. Salzsäure auf 1 l Wasser) bis zum Verschwinden der Rhodanidreaktion. Der Niederschlag im Becher wird mit 1 ml konz. Salzsäure durchfeuchtet und von den Seitenwänden mit etwa 5 ml heißem Wasser heruntergespült. Man stellt einige Minuten auf ein Dampfbad, verdünnt mit Wasser auf etwa 100 ml, digeriert weitere 20—30 min auf einer Heizplatte, läßt auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert, wäscht 5 mal mit heißem HCl-haltigen Wasser und dann mit reinem heißen Wasser chlorfrei. Schließlich wird wie üblich geglüht und gewogen.

100—300 mg H_2SO_4 wurden in Anwesenheit von 20—200 mg Eisen mit Fehlern von + 0,39% bis — 0,33% bestimmt. Die $BaSO_4$-Niederschläge enthielten nicht mehr als 0,1—0,3 mg Fe. Größere Mengen als 200 mg Fe konnten nicht vollständig entfernt werden.

E. Rancke-Madsen[3] untersuchte die Möglichkeit, *Sulfat auf Grund der Reduktion* zu bestimmen, die beim Erhitzen *mit Zinn(II)-chlorid* in phosphorsaurer Lösung eintritt. Der Sulfatschwefel übergeht dabei zum großen Teil in Schwefelwasserstoff, ein Rest verwandelt sich in Schwefeldioxyd. Da beide Reaktionsprodukte die gleiche Menge Jod verbrauchen: $H_2S + J_2 = S + 2\,J' + 2\,H^+$; $SO_2 + J_2 + 2\,H_2O = SO_4'' + 2\,J' + 4\,H^+$, kann man das Gas in Jodlösung auffangen und durch Rücktitration des Jodüberschusses mit Thiosulfatlösung bestimmen. Man erhitzt die etwa 0,1 g SO_4 enthaltende Probe in einem langhalsigen Kjeldahl-Kolben mit 4 g $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$, 20 ml Wasser und 10 ml 85%iger Phosphorsäure. Der Kolben ist mit Gaseinleitungs- und Gasableitungsrohr versehen. Das letzte ist mit einem 10-Kugelrohr verbunden, das mit einer gemessenen Menge 0,1 n Jodlösung, 2 g KJ, 10 ml 2%iger $CdSO_4$-Lösung und 10 ml 2 n Natronlauge beschickt ist. Dahinter befindet sich ein mit 10 ml 2%iger $CdSO_4$-Lösung, 1 g KJ und 15 ml Wasser beschickter Zylinder, der die letzten Reste H_2S und Joddämpfe

[1] Z. anorg. Chem. **22**, 424 (1900).
[2] Analytica Chimica Acta **4**, 386 (1950).
[3] Acta chem. scand. (København.) **3**, 773 (1949).

sicher zurückhalten soll. Unter Durchleiten von CO_2 wird durch einen starken Bunsenbrenner zum Kochen erhitzt. Der $Cd(OH)_2$-Niederschlag löst sich in der überdestillierenden Salzsäure auf, die Lösung erhält die braune Jodfarbe. Man kocht etwa 20 min, leitet noch weitere 20 min CO_2 durch den Apparat und titriert dann das unverbrauchte Jod mit Thiosulfatlösung zurück. Das Verfahren wurde mit Natriumsulfatlösung geprüft und gab genaue Resultate (Fehler $\pm$ 0,3%).
A. Kurtenacker.

Die Bestimmung von Sulfaten in Fluorsalzen und Aluminatlösungen erfolgt nach K. A. Vasil'ev und S. Ja. Gecova[1] durch *amperometrische Titration mit Bleinitratlösung*. Die Größe des Diffusionsstromes von Blei wird visuell mit einem Polarographen gemessen. Als Anode dient eine gesättigte Kalomelelektrode, die durch eine Brücke mit der zu untersuchenden Lösung verbunden ist. Die Löslichkeit von Bleisulfat wird durch Zusatz von Aceton oder Alkohol herabgesetzt.

Zur Bestimmung von Sulfaten in Kryolith wird 1 g Einwaage mit Wasser angefeuchtet und verrieben, und mit 20 ml 6%iger Aluminiumnitratlösung erwärmt. Nach Abkühlen der Lösung werden 20 ml Aceton zugegeben und danach mit 0,1 n Bleinitratlösung titriert.

Zur Aufschließung von Aluminiumfluorid werden 0,5 g Probe mit 1,5 g Borax und 0,5 g Soda geschmolzen, die Schmelze in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser gelöst, die Lösung neutralisiert und auf 40—50 ml eingeengt. Die Titration wird bei 1,2 V durchgeführt, der Endpunkt graphisch ermittelt. Die Dauer der amperometrischen Titration von Kryolith und Elektrolyten der Kryolith-Tonerdebäder beträgt 40 min, von Aluminiumfluorid 6 Std. Die Abweichung zwischen Parallelbestimmungen beträgt 0,008—0,08%.

Bei der Analyse von Aluminatlösungen werden die Schwefelverbindungen mit H_2O_2 zu Sulfat oxydiert, die Lösung mit Salpetersäure(1,4) angesäuert und mit Bleinitratlösung titriert. Die Abweichung zwischen einzelnen Bestimmungen beträgt 2—4%. A. Trofimow.

Schwefelsäure kann nach T. V. Parke und Wm. W. Davis[2] *neben Sulfonsäuren, Salz-, Salpetersäure* und vielen anderen Säuren unter Verwendung von *wasserfreiem Anilin* als Lösungs- und Fällungsmittel bestimmt werden. Das abgeschiedene Anilinsulfat wird in Wasser gelöst und die Schwefelsäure alkalimetrisch ermittelt. Die Wasserkonzentration im Anilin darf wegen ihres Einflusses auf die Löslichkeit des Anilinsulfats 0,4 ml/25 ml Lösungsmittel nicht überschreiten. Durch Niederschlagsbildung stören Schweflige-, Phosphor-, Oxal- und Wein-Säure. Sulfate anorganischer Ionen sind in Anilin unlöslich. Die Fehlergrenze beträgt etwa $\pm$ 1%, wird aber durch größere Mengen anderer Säuren z. T. noch erhöht. — 0,4 ml der wäßrigen Lösung wird mit 25 ml wasserfreiem Anilin durch Schütteln vermischt. Nach 5 min wird filtriert. Fällungsgefäß und Niederschlag auf dem Filter werden 2mal mit je 1 ml Anilin gewaschen. Niederschlag und Trichter behandelt man mit etwa 25 ml Wasser bis zur Lösung des Anilinsulfats und titriert dieses dann mit 0,01 n Natronlauge (Phenolphthalein als Indicator). 0,00015 g Schwefelsäure werden als gelöster Anteil in 25 ml Anilin in Rechnung gestellt. H. Mesech.

Freies Schwefeltrioxyd in Chlorsulfonsäure bestimmen W. Seaman, J. T. Woods und H. N. Bank[3] durch Messung der mit gasförmigem, trockenem Chlorwasserstoff eintretenden Reaktionswärme. Diese beträgt nach Ogier[4] für die Bildung von Chlorsulfonsäure aus festem Schwefeltrioxyd und trockenem, gasförmigem Chlor-

[1] Zavodskaja Laboratorija (Betriebslab.) **15**, 1414 (1949) [Russisch].
[2] Analytic. Chemistry **21**, 1570 (1949).
[3] Analytic. Chemistry **22**, 549 (1950).
[4] Compt. rend. **96**, 646 (1883).

wasserstoff 14,4 Kcal, die spezifische Wärme der Chlorsulfonsäure ist 0,282 cal/g. Diese neue Art der Bestimmung gibt für niedrige Konzentrationen hinreichend genaue, für höhere bessere Werte als die bisherige Methode, bei der der SO_3-Gehalt aus der Messung der Gesamtsäure und des Chloridgehaltes indirekt ermittelt wird. Die Ermittlung des Gehaltes bei der neuen Methode erfolgt an Hand einer Standardkurve, die durch Messungen an mehrfach auf chemischem Wege untersuchten Chlorsulfonsäuren aufgestellt wird. Bezüglich der Einzelheiten der Apparatur und der Versuchsdurchführung sei auf die Originalarbeit verwiesen.

A. Eichler.

Zum Nachweis von Persulfat in stark saurer Lösung eignet sich nach Untersuchungen von G. L. Clark und Tsong-Chi Tso[1] besonders die Reaktion mit 2,7-Diaminofluoren. Eine 1%ige Lösung des Reagenses in konz. Schwefelsäure gibt mit Persulfat bei jeder Acidität eine rein grüne Färbung (Empfindlichkeitsgrenze 1 : 10000). Andere Reagenzien, mit denen man Persulfat in neutraler, Lösung empfindlich nachweisen kann (Anilin, Benzidin, Reagens von Zwikker) ergeben in stark saurer Lösung höchstens Empfindlichkeiten von 1 : 2000. Für die Empfindlichkeiten der verschiedenen Persulfatnachweise in neutraler Lösung erhielten Clark und Tso folgende Werte. *2.7-Diaminofluoren*[2] (1%ige wäßrige Lösung) gibt mit Persulfat noch in einer Verdünnung von 1:200000 deutliche Blaufärbung. Mit Zwikker*schem Reagens* (4 ml 10%ige $CuSO_4$-Lösung, 1 ml Pyridin, 5 ml Wasser) entstehen noch in Verdünnungen 1 : 5000 prismatische Krystalle, für die Reaktion mit *Anilin* (gelbbraune Färbung) liegt die Nachweisgrenze bei der Verdünnung 1 : 20000, für die *Benzidin*reaktion (Blaufärbung) bei der Verdünnung 1 : 100000.

Zum Mikronachweis von Sulfit, Thiosulfat, Sulfid, Wasserstoffperoxid und Formaldehyd benutzen V. Hovorka und Z. Holzbecher[3] die reduzierende Wirkung der genannten Stoffe auf Mangan(IV)-oxyd. Man taucht Filtrierpapier (Blauband) ½ Std lang in 0,002 n $KMnO_4$-Lösung und trocknet dann bei mäßiger Temperatur. Das Papier erscheint deutlich braun gefärbt. Auf das Papier bringt man einen Tropfen der zu prüfenden Lösung, so daß ein Fleck von 2—3 mm ⌀ entsteht. Hierauf wird das Papier einige Sekunden lang in Benzidinacetatlösung getaucht und dadurch blau gefärbt. Der durch das Reduktionsmittel hervorgerufene Fleck ist weiß, bei Formaldehyd grün. Die blaue Farbe des Papiers verschwindet nach 5 min. Empfindlichkeitswerte: In einem Tropfen (0,003 ml) sind noch nachzuweisen 0,1 μg H_2O_2, 0,5 μg SO_3'', 0,2 μg S_2O_3'', 0,1 μg S'', 4 μg HCHO. Zahlreiche Anionen, wie z. B. Cl', Br', NO_3', SO_4'', F', SiO_3'', MoO_4'', WO_3'', Tartrat, Oxalat, Citrat machen die Nachweise unempfindlich.

Gemische von Dithionat, Polythionaten, Thiosulfat, Sulfat, Sulfit und Sulfid können nach J. L. Mangan[4] auf Grund der unterschiedlichen Löslichkeiten ihrer Bleisalze analysiert werden. Die Schwefelsäuren lassen sich darnach in 4 Gruppen einteilen: I. Dithionat und Polythionate. Die Bleisalze sind in Wasser und in wäßrigem Alkohol leicht löslich. — II. Sulfat und Thiosulfat. Die Bleisalze sind in Wasser schwer löslich, in 65 vol-%igem Alkohol praktisch unlöslich. Sie lösen sich aber in Ammoniumacetatlösung. — III. Sulfit. Bleisulfit ist in Wasser und in bleiacetathaltiger Ammoniumacetatlösung unlöslich. Es löst sich aber leicht in

[1] Analytic. Chemistry **21**, 874 (1949).

[2] Vgl. Schmidt, J., u. W. Hinderer: Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 87 (1932); vgl. diese Z. **98**, 232 (1934).

[3] Coll. Československ. chem. Commun. **15**, 117 (1950).

[4] The New Zealand J. Sci. Technology [Ser. B.] **30**, 323 (1950).

Natronlauge. — IV. Sulfid. Das Bleisalz ist in Wasser, Ammoniumacetatlösung und in Natronlauge unlöslich.

Reagenzien: Bleiacetatlösung. 20 g reines Bleiacetat werden unter Erwärmen in 65 ml Wasser gelöst, die Lösung wird mit Alkohol auf 200 ml verdünnt. — *5 n Ammoniumacetatlösung.* 286 ml Eisessig werden nach dem Verdünnen mit Wasser mit konz. Ammoniaklösung auf p_H 6 (Grünfärbung von Bromthymolblau) neutralisiert. Die Lösung wird dann mit Wasser auf 1 l verdünnt. — *Benzidinreagens.* 1,6 g Benzidin werden zu 20 ml n Salzsäure und 45 ml Wasser zugefügt, unter Erwärmen gelöst, die Lösung wird mit Alkohol auf 200 ml verdünnt.

Arbeitsvorschrift. Man vermischt die zu untersuchende, ungefähr neutrale Lösung in einem Zentrifugierrohr mit 2 Vol. Alkohol und 0,5 ml 10%iger NaCl-Lösung, fügt einen Überschuß an Bleiacetatlösung zu und zentrifugiert 15 min lang mit 2000 Umdrehungen/min. Die überstehende Flüssigkeit wird sorgfältig abgehoben und der Niederschlag mit wäßrigem Alkohol (2 Vol. Alkohol + 1 Vol. Wasser) gewaschen. Lösung und Waschwässer enthalten *Gruppe I.*

Man suspendiert die unlöslichen Bleisalze in 10 ml Ammoniumacetatlösung und verdünnt mit Wasser auf 50 ml. Dem Wasser werden 5% Zucker oder Glycerin zugesetzt, um Luftoxydation von Sulfit zu vermeiden, außerdem 2—3 Tropfen Isobutylalkohol, um störende Oberflächeneffekte auszuschalten. Dann zentrifugiert man, hebt die überstehende Flüssigkeit ab, verteilt den Rückstand wieder mit Glycerin-Wasser und zentrifugiert unter Zusatz von etwas Isobutylalkohol (Lösung + Waschwässer = *Gruppe II*).

Der unlösliche Rückstand wird in 1,0 ml 10%iger Natronlauge suspendiert und mit Glycerin-Wasser auf 50 ml verdünnt. Die Lösung enthält Sulfit *(Gruppe III)*, der etwa verbliebene Rückstand ist Bleisulfid *(Gruppe IV)*.

Die Bestimmung der Schwefelsäuren innerhalb der einzelnen Gruppen erfolgt nach bekannten Methoden. Nach den mitgeteilten Analysenergebnissen liefert das Verfahren sehr befriedigende Resultate. A. Kurtenacker.

Verfahren zur halbquantitativen Bestimmung von Sulfid, Sulfit, Sulfat, Thiosulfat und Persulfat werden von P. E. Wenger, D. Monnier und J. Pamm[1] beschrieben. Die Grundlagen und die Arbeitsweise der halbquantitativen Bestimmungsmethode sind bereits früher angegeben worden[2]. Die für die Bestimmung der einzelnen Anionen ausgewählten Reaktionen sind zum größten Teil bekannt[3]. Es sind dies: Für *Sulfid* die Reaktionen mit Natriumnitroprussiat, Ammoniummolybdat und Kaliumantimonyltartrat, für *Sulfit* die Reaktionen mit Formaldehyd + Phenolphthalein, Malachitgrün, Zinksulfat + Natriumnitroprussiat + Kaliumeisen(II)-cyanid, Kaliumjodat + Stärke, für *Thiosulfat* die Reaktionen mit Natriumnitrit, Eisen(III)-chlorid + Kaliumrhodanid, Jod + Natriumazid, für *Persulfat* die Reaktionen mit Methylenblau, Benzidin + Essigsäure, Anilinsulfat, für *Sulfat* die Reaktionen mit Quecksilber(II)-nitrat, Bariumrhodizonat und mit Benzidin + Victoriablau B.

Zur Ausführung der letzten, in den „Tabellen" nicht beschriebenen Reaktion mischt man 1 Tropfen Victoriablaulösung, 1 Tropfen der zu prüfenden Lösung und 1 Tropfen Benzidinlösung, verdünnt mit Wasser, schüttelt durch, setzt nach

[1] Helv. Chim. Acta **32**, 1865 (1949).

[2] Wenger, P. E., D. Monnier u. Y. Rusconi: Analytica Chimica Acta **1**, 190 (1947); vgl. diese Z. **130**, 246 (1950).

[3] Vgl. Tabellen der Reagenzien für anorganische Analyse. Erster Bericht der „Internationalen Kommission für neue analytische Reaktionen und Reagenzien" der „Union internationale de Chimie", Seite 306—314 (Akad. Verlagsges. Leipzig 1939).

3 min 1 Tropfen konz. Salpetersäure zu und erwärmt unter Schütteln 3 min auf 40°. Die Benzidinlösung wird bereitet durch Verdünnen einer filtrierten gesättigten Lösung des Reagenses in Eisessig mit dem gleichen Volumen Wasser. Zur Herstellung der Victoriablaulösung filtriert man eine bei 40° gesättigte Lösung von Victoriablau B in absolutem Alkohol und verdünnt mit Wasser auf das 200fache.

Für alle angewendeten Reaktionen wurden die Empfindlichkeiten bzw. Nachweisgrenzen neu bestimmt, außerdem wurde untersucht, inwieweit die Reaktionen durch die Anwesenheit der anderen Schwefelverbindungen beeinträchtigt werden. Einzelne einfache Trennungsmethoden werden angegeben. Schließlich wurde auch der Einfluß fremder Anionen (Carbonat, Chlorid, Nitrat, Acetat) festgestellt. Wegen der Einzelheiten sei auf die Originalarbeit verwiesen. A. Eichler.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Literatur. W. Langenbeck: *Lehrbuch der organischen Chemie.* 9./10., verbesserte und ergänzte Auflage. XVI, 547 Seiten mit 5 Abbildungen im Text. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1951. Preis geb. DM 15,—.

Der 1949 erschienenen 8. Auflage[1] ist sehr rasch die neue Doppelauflage gefolgt, die, ohne an dem bewährten Aufbau des Werkes etwas zu ändern, wiederum verschiedene begrüßenswerte Ergänzungen und Verbesserungen bringt. So sind einige Alkaloide, Arzneistoffe und dergleichen neu aufgenommen worden, der Abschnitt über Naphthol AS-Farbstoffe ist erweitert, der über Alizarinfarbstoffe dafür etwas gekürzt worden. Die Elektronentheorie der chemischen Bindung ist bedeutend ausführlicher behandelt als in der früheren Auflage. Beim Lesen des Buches wirkt sich wohltuend aus, daß die Rechtschreibung auf die C-Schreibweise nach Jansen umgestellt worden ist. Es wäre sehr erfreulich, wenn man sich in Deutschland allgemein entschließen wollte, die Rechtschreibung in dieser Richtung zu vereinheitlichen. Das Langenbecksche Werk wird vielen Studierenden wie bisher ein zuverlässiger Führer in das Gebiet der organischen Chemie sein. A. Kurtenacker.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Zur Fluorbestimmung in fluorierten Kohlenwasserstoffen verbrennt man die Probe nach O. J. Milner[2] in mit Feuchtigkeit gesättigtem Sauerstoff im Platin-Verbrennungsrohr und titriert den entstandenen Fluorwasserstoff nach Absorption in Wasser. Das Platinrohr ist 100 cm lang, hat einen Durchmesser von 1,25 cm und 0,4 bis 0,5 mm Wandstärke. Es ist mit Platinnetzen gefüllt und wird zur Bestimmung auf 1250—1275° C angeheizt. Die zu untersuchende feste Probe wird im Schiffchen allmählich in die heiße Zone geschoben. Der Sauerstoff wird durch mehrere mit Wasser beschickte Waschflaschen geleitet, dadurch mit Wasserdampf gesättigt und während der Verbrennung mit einer Geschwindigkeit von 30 ml/min durch den Apparat geleitet. Die austretenden Gase passieren zuerst eine mit Wasser, 0,20 ml 0,1 n Alkalilauge und einigen Tropfen Phenolphthalein-Lösung beschickte Waschflasche, dann eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure, ein U-Rohr mit Anhydron und schließlich ein gewogenes Ascarit-Rohr. In der ersten Waschflasche wird der Fluorwasserstoff aufgefangen. Die Flüssigkeit wird dabei sauer. Nach der Verbrennung treibt man die Kohlensäure in das gewogene Rohr, nimmt den Apparat

[1] Vgl. diese Z. **130**, 446 (1949/50).
[2] Analytic. Chemistry **22**, 315 (1950).

auseinander, wägt das Ascarit-Rohr wieder und bestimmt dadurch den Kohlenstoff-Gehalt der Probe. Dann wird die saure Fluorid-Lösung mit 0,1 n Alkalilauge gegen Phenolphthalein als Indicator titriert.

Flüchtige Proben kommen in ein dem Verbrennungsrohr vorgeschaltetes Verflüchtigungsgefäß, aus welchem der Dampf durch den durchstreichenden Sauerstoff mitgenommen wird. Stoffe mit einem Siedepunkt unter 60° C können nicht mehr untersucht werden, weil die Verdampfung dann zu schwer zu kontrollieren ist.

Die Resultate für Fluor stimmen auf etwa 1% der vorhandenen Menge, die Kohlenstoffwerte sind auf einige Zehntel Prozente genau. Andere Elemente außer C, H und O dürfen nicht zugegen sein, besonders Chlor und säurebildende Elemente stören sowohl die Fluorbestimmung als auch die Kohlenstoffbestimmung.

A. Kurtenacker.

Zur angenäherten Bestimmung kleiner Mengen Wasser in Kohlenwasserstoffen eignet sich nach vorläufigen Versuchen von B. B. Baker und W. M. Mac Nevin[1] die Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid, $Li\,Al\,H_4$, das nach E. A. Finholt, A. C. Bond und H. J. Schlesinger[2] mit Wasser sehr heftig nach folgender Gleichung reagiert: $LiAlH_4 + 4H_2O = LiOH + Al(OH)_3 + 4H_2$.

Je Mol Wasser wird also 1 Mol Wasserstoff entwickelt, der gemessen wird. Wendet man einen Überschuß an Hydrid an, so wird nach Baker und Mac Nevin bedeutend mehr Wasserstoff entwickelt, nämlich 1,4—1,6 Mol je Mol Wasser. Die Autoren suchen die Mehrentwicklung von Wasserstoff dadurch zu erklären, daß der Überschuß des Hydrides das zunächst gebildete Aluminiumhydroxyd unter Bildung von wasserfreiem Al_2O_3 oder Lithiumaluminat $LiH(AlO_2)_2$, weiter entwässert, wodurch zusätzlich Wasserstoff entwickelt wird.

Die Versuche wurden ausgeführt, indem man in einem Messinggefäß 10—40 ml einer etwa 1%igen Lösung von $LiAlH_4$ in Diäthylenglykoldiäthyläther mit 15 bis 50 mg Wasser zur Reaktion brachte und die Drucke des entwickelten Wasserstoffs maß. Die Reaktion verläuft zuerst rasch und ergibt nach 1 min ein Molverhältnis H_2/H_2O von ungefähr 1,40. Dann verlangsamt sich die Reaktion und kommt nach etwa 1 Std zum Stillstand. Dann liegen die Verhältniszahlen zwischen 1,55 und 1,60. Für analytische Zwecke kann man ein empirisches Verhältnis festlegen, das bei sorgfältiger Einhaltung der Versuchsbedingungen auf etwa $\pm$ 5% reproduzierbar ist.

Das Verfahren eignet sich für aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe und für Äther. Alkohole, Säuren und Amine reagieren mit dem Hydrid ebenso wie Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff. Aldehyde, Ketone, Ester, Säurechloride, Säureanhydride und Nitroverbindungen reagieren ohne Wasserstoffentwicklung. Sie können also in kleinen Mengen bei der Wasserbestimmung zugegen sein, wenn ein Überschuß an Hydrid angewendet wird. K.-H. Lichtenberger.

Benzol, Toluol, Äthylbenzol, o-, m- und p-Xylol können nebeneinander spektrophotometrisch im Bereich des Ultravioletts nach D. D. Tunnicliff, R. R. Brattain und L. R. Zumwalt[3] wie folgt bestimmt werden. Das zu benutzende Spektrophotometer muß für Ultraviolettabsorption eingerichtet sein (Quarzzellen und Quarzglasoptik). Die Verfasser benutzten einen Apparat nach Beckman. Durch Umspülung mit Wasser von konstanter Temperatur sollen die Absorptionszellen und der Monochrometer gleichmäßig erwärmt werden. Die verwendeten Wellängen liegen zwischen 2400 und 2900 Å. Die Bandbreite des bei den einzelnen Absorptionsmessungen verwendeten Lichtes soll 5 Å nicht überschreiten, weil andernfalls Abweichungen vom Beerschen Gesetz auftreten.

[1] Analytic. Chemistry **22**, 364 (1950).
[2] J. Amer. Chem. **69**, 1199 (1947).
[3] Analytic. Chemistry **21**, 890 (1949).

0,5—1 g der Probe werden in einem Meßzylinder mit reinem Iso-Octan soweit verdünnt, daß man eine Extinktion im Bereich von 0,3—0,9 erhält. Von den beiden Zellen des Spektrophotometers wird die eine mit der entsprechend verdünnten Probe oder mit der Eichlösung, die andere mit dem reinen Lösungsmittel gefüllt. Man mißt die Extinktionen bei den Wellenlängen der Tab. 1.

Tabelle 1.

Kohlenwasserstoff	Wellenlängen für die Analye				Wellenlängen zur Prüfung auf Fremdstoffe	
Benzol	2605	2545			2900	2470
Toluol	2685	2620			2900	2470
Benzol und Toluol	2685	2545			2900	2470
aromat. Kohlenw. C_8	2475	2725	2710	2545	2900	2470
aromat. Kohlenw. C_6, C_7 u. C_8	2745	2725	2710	2685	2900	2470
	2590	2545				

Die gesamte Extinktion E_i bei der Wellenlänge $\lambda = i$ ist für n Komponenten gegeben durch

$$E_i = {}_1\varepsilon_i\, C_1 + {}_2\varepsilon_i\, C_2 + \ldots\ldots {}_n\varepsilon_i\, C_n \qquad (1)$$

Hierin ist ${}_n\varepsilon_i$ der Extinktionskoeffizient der Komponente n gemessen bei der Wellenlänge i, C_n ist die Konzentration dieser Komponente. Für $\lambda = k$ gilt analog

$$E_k = {}_1\varepsilon_k\, C_1 + {}_2\varepsilon_k\, C_2 + \ldots\ldots {}_n\varepsilon_k\, C_n \qquad (2)$$

Um n Komponenten bestimmen zu können, nimmt man n Extinktionsmessungen bei n verschiedenen Wellenlängen vor. Die Extinktionskoeffizienten ${}_1\varepsilon_i \ldots {}_n\varepsilon_i$, ${}_1\varepsilon_k \ldots {}_n\varepsilon_k$ usw. werden mit Hilfe von Eichlösungen, die nur eine Komponente in bekannter Konzentration C enthalten, bei den n Wellenlängen bestimmt.

R. Lang.

Die amperometrische Titration von 8-Oxychinolin (Oxin) und von Phenol mit Hilfe von Kaliumbromat beschreibt G. Duyckaerts[1]. Das amperometrische Verfahren hat gegenüber den üblichen Titrationsmethoden den Vorteil, daß die Rücktitration mit Thiosulfatlösung entfällt.

Als Elektroden dienen die gesättigte Kalomelelektrode und eine Platindrahtmikroelektrode (Platindraht in Glasrohr eingeschmolzen, 2 mm aus dem Rohr herausragend). Man arbeitete mit ruhender Elektrode, ließ aber das Titrationsgefäß auf dem Teller eines Plattenspielapparates sich drehen. Legt man an die Mikroelektrode eine Spannung von + 0,200 V gegen die Kalomelelektrode an, so ergibt sich Stromdurchgang, sobald freies Brom in der Lösung vorhanden ist. Der Stromdurchgang ist dann proportional der Bromkonzentration.

Bestimmung von Oxin[2]*:* Man versetzt die zu untersuchende Lösung mit etwas Kaliumbromid und 15 ml 12 n Salzsäure auf 100 ml, erwärmt auf 50° (nicht höher) und titriert unter Beobachtung des Galvanometers langsam mit 0,1 n $HBrO_3$-Lösung, indem man nach jedem Zusatz wartet, bis die Galvanometernadel zur Ruhe kommt. Dadurch wird vermieden, daß sich freies Brom in der Lösung ansammelt, was zu Verlusten führen würde. Man macht einige Ablesungen vor und nach dem Äquivalenzpunkt und ermittelt den Endpunkt graphisch. Die Titration

[1] Bull. Soc. Roy. Sci. Liège **18**, 152 (1949).

[2] Über die potentiometrische Bestimmung von Oxin vgl. J. A. Atanasiu und A. J. Velculescu, diese Z. **97**, 102 (1934).

dauert etwa 15 min. In der Kälte verläuft die Bromierung langsamer. Die Titrationswerte sind bei 0,0042 mol Oxinkonzentration auf etwa 0,4% genau, bei größeren Oxinkonzentrationen noch genauer.

Bestimmung von Phenol[1]*:* Um Bromverluste bei der noch langsamer als vorher vor sich gehenden Bromierung zu vermeiden, gibt man der Phenollösung einen durch Vorversuch festzustellenden leichten Überschuß von Bromatlösung im zu verstopfenden Kolben zu, läßt in etwa 10 min ausreagieren, setzt erst dann die Elektroden ein und liest nach 4 Zusätzen von je 0,25 ml Bromatlösung den Galvanometerausschlag ab. Bei einem Gehalt von 2,5 mg Phenol in 0,0165 molarer Lösung beträgt die gefundene Genauigkeit 0,5%. H. Zellner.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Die Methode der gasvolumetrischen Bestimmung von Wasserstoffperoxyd mittels Katalase in UV-bestrahlten *Fleischbrühen* wurde von J. B. Clark, O. Wyss, F. Haas und W. S. Stone[2] einer Prüfung unterworfen. Hierbei zeigte sich, daß die sich des Warburgschen Respirometers bedienende Methode viel zu ungenau ist. Vergleichsanalysen, colorimetrisch und gasometrisch durchgeführt, belegen dies und lassen erkennen, daß in Gegenwart von Katalase im Überschuß nahezu doppelt so viel Sauerstoff entwickelt wird, als nach der Reaktionsgleichung zu erwarten ist. Bei zu wenig Enzym verläuft die Zersetzung langsam und unvollständig. Die Methode ist daher unbrauchbar. H. Freytag.

Für den Nachweis und die Bestimmung kleinster Mengen DDT (p,p'-Dichlordiphenyl-trichloräthan) *in Lebensmitteln* gibt H. W. Schmidt[3] einen kurzen Überblick über eine Auswahl von besonders geeigneten Verfahren. Die bekannte colorimetrische Methode von Schechter und Haller darf als genaueste gelten. Sie hat sich für die Bestimmung von DDT in Milch praktisch bewährt. Als einwandfreieste physikalische Methode ist wohl die Infrarotspektroskopie anzusehen. Alle erwähnten hochempfindlichen Verfahren sind leider durch beträchtlichen Aufwand an Arbeitszeit oder Geräten gekennzeichnet. W. Fischer.

Zur Zuckerbestimmung nach Luff teilen A. Tasman und L. Smith[4] ihre Erfahrungen mit, die sie bei der Anwendung auf bakteriologische Nährböden gemacht haben. Das Schäumen beim Ansäuern infolge der Kohlensäureentwicklung wird hier durch die Anwesenheit von Peptonen begünstigt und läßt sich mit Äther allein nicht unterdrücken. Nach Angabe der Verfasser soll jedoch 1 Tropfen Ölsäure das Schäumen vollständig verhindern. Die von Schoorl[5] aufgestellten Tabellen lassen sich für die Zuckerbestimmung in diesen Medien nicht verwenden. Es ist daher unbedingt notwendig, für die einzelnen Medien gesonderte Tabellen aufzustellen. L. Acker.

Der Einfluß mineralischer Beimengungen auf die Bestimmung des reduzierenden Zuckers wurde nach W. A. Smirnov und A. N. Bondarenko[6] nach der jodo-

---

[1] W. Bielenberg und K. Kühn (diese Z. **126**, 88 (1943)) benutzten zur Phenolbestimmung das Dead-Stop-Verfahren.

[2] Proc. Soc. exper. Biol. a. Med. **72**, 32 (1949).

[3] Pharmazeut. Zentralhalle **89**, 337 (1950).

[4] Chem. Weekbl. **45**, 245 (1949).

[5] Chem. Weekbl. **26**, 130 (1929); vgl. diese Z. **82**, 104 (1930).

[6] Ž. prikl. Chim. **23**, 972 (1950) (Russisch).

metrischen und ebulliostatischen Methode bestimmt, wobei die letztere genauere Resultate gibt. Die Versuche wurden mit NH_4Cl, KCl, NaCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $FeCl_3$, $(NH_4)_2SO_4$, K_2SO_4, Na_2SO_4, $CaSO_4$, $MgSO_4$, KH_2PO_4, $Fe_2(SO_4)_3$, durchgeführt. Als Zucker wurde chemisch reine Glucose in 0,5%iger Lösung genommen. Die zugeführten Salze beeinflussen verschieden die Reaktionen. Bei der jodometrischen Methode stören KCl, NaCl, K_2SO_4, Na_2SO_4 und $CaSO_4$ auch bei Zusätzen bis zu 100% bezogen auf die Zuckermenge die Reaktion nicht. Die anderen Salze geben je nach der Konzentration einen größeren oder kleineren Fehler, Eisen(III)-salze erniedrigen besonders in saurer Lösung die Glucosemenge. Ammoniumsalze erhöhen anfangs die Resultate, danach verringert sich deren Wirkung. Eisen(III)-ammoniumsulfat führt ebenfalls zur Erhöhung der Versuchsergebnisse. Saures K-phosphat beeinflußt bis zur einen Konzentration von 0,036 Mol/l die Zuckerbestimmung nicht. Bei einer Konzentration von 0,144 Mol/l beträgt der Fehler schon 65,30%. Bei der chemisch-technischen Kontrolle der Stärkesirup- und Hydrolyseindustrie ist es wichtig, daß NaCl und $CaSO_4$ auch in großen Mengen und Phosphate in den üblichen Mengen die Analyse nicht beeinflussen. Bei der ebulliostatischen Methode — durch direkte Titration einer ammoniakalischen Kupferoxydlösung mit der reduzierenden Zuckerlösung — werden die Analysenergebnisse nur durch die Salze NH_4Cl, $CaSO_4$ und $MgSO_4$ beeinflußt.

A. Trofimow.

Zur Farbbestimmung von Zuckersäften und Sirupen empfehlen P. F. Meads und T. R. Gillett[1] folgende einfache und zuverlässige Arbeitsweise, die sich für die Farbkontrolle im Betrieb, aber auch für Forschungszwecke eignet: Die Probe wird zunächst mit destilliertem Wasser so weit verdünnt, daß eine Ablesung der Farbstärke innerhalb des Meßbereichs des photoelektrischen Colorimeters möglich ist. 250 ml dieser verdünnten Probe werden mit 1 g Kieselgur (natürl., uncalcin.) gemischt. Die gut durchgemischte Probe wird mittels eines abgesprengten Trichters durch ein Filter von Rapidfiltrierpapier filtriert; die ersten 50 ml Filtrat werden weggegossen, die nächsten 100 ml für die Farbbestimmung aufgehoben. Die filtrierte Probe wird durch Verwendung von 0,00357 n Schwefelsäure oder Natronlauge auf $p_H = 7{,}0$ eingestellt. Dann wird die Farbe im Colorimeter abgelesen. Der Gehalt an festen Stoffen (Trockensubstanz) in der Probe wird mit dem Refraktometer bestimmt. Die Farbe der Saft- oder Sirupprobe wird aus der folgenden Formel berechnet: Farbe in Graden Stammer für 100 Teile Trockensubstanz =

$$\frac{\text{Farb-Ablesung, °Stammer} \times 100\%}{\%\ \text{Trockensubstanz} \times \text{spezifisches Gewicht}}.$$

A. Grohmann.

Von den Methoden der Dextrinbestimmung ist nach vergleichenden Untersuchungen von H. Dörner[2] die Gärmethode von F. TH. van Voorst[3] die zur Zeit zuverlässigste Bestimmungsmethode. Man enteiweißt die wäßrige Lösung des Sirups oder Brotauszugs mit Zinkacetat und Kaliumferrocyanid, entfernt den Zinküberschuß mit Natriumphosphat, gibt einen aliquoten Teil der erhaltenen Lösung mit einem bestimmten Volumen Hefewasser in einen Erlenmeyer-Kolben, verschließt mit einem Wattebausch, dampft ein, impft mit Brauereihefe, läßt 4 Tage bei 30° C zur vollständigen Vergärung von Glucose und Maltose im Brutschrank stehen, kocht dann auf, bringt auf ein bestimmtes Volumen, filtriert und bestimmt in einem Teil des Filtrates die reduzierenden Dextrine, indem man 1½ Std mit 30%iger Salzsäure hydrolysiert und das Reduktionsvermögen nach Luff-Schoorl[4] ermittelt.

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1494 (1949).

[2] Getreide, Mehl und Brot **4**, 206 (1950).

[3] Z. Unters. Lebensm. **83**, 414 (1942).

[4] Schoorl, N.: Z. Unters. Lebensm. **57**, 566 (1929); vgl. diese Z. **82**, 101 (1930).

Die Fällungsmethode mit Alkohol nach J. Grossfeld und G. Hollatz[1] ist am einfachsten durchzuführen, die Werte sind aber weniger genau. Die Methode von K. Sichert und B. Bleyer[2], modifiziert von A. Rotsch[3], bei welcher man in einem Teil der Probe die Glucose, in einem zweiten Teil die Summe Glucose + Maltose und in einem dritten Teil die Gesamtzuckermenge (Glucose, Maltose und Dextrine) bestimmt, liefert wegen der Differenzbestimmung meist etwas niedrigere Dextrinwerte als die Gärmethode, doch ist die Übereinstimmung im ganzen gut. Die Bestimmung ist schnell durchzuführen und hat den Vorteil, daß gleichzeitig der Zuckergehalt der Probe ermittelt wird. A. Kurtenacker.

Zum genauen Methanolnachweis in rektifizierten Branntweinerzeugnissen empfiehlt W. Deckenbrock[4] wieder auf das nur in den früheren (bis 1922) Ausgaben, der „Technischen Bestimmungen" zum Branntweinmonopolgesetz zu findende Verfahren mit Fuchsinschwefelsäure zurückzugreifen und den Nachweis mit der Morphin- bzw. Guajakolmethode nur für gröbere Verunreinigungen zu benützen.

Von der Probe werden 0,2 ml in einem Reagensglase mit 5 ml Kaliumpermanganatlösung (1 g feingepulvertes Kaliumpermanganat und 10 g Phosphorsäure [D 1,70] in etwa 50 ml Wasser lösen und auf 100 ml auffüllen) versetzt und durchgemischt. Nach 15 min gibt man 2 ml Oxalschwefelsäurelösung (5 g krystallisierte Oxalsäure mit Wasser zu 50 ml lösen, die Lösung unter Kühlung vorsichtig mit 50 ml Schwefelsäure [D 1,84] versetzen) hinzu und schüttelt durch. Sobald die Flüssigkeit farblos geworden ist, fügt man 5 ml Schiffsches Reagens hinzu und mischt wiederum gründlich. Nach mindestens 2 Std wird der entstandene Farbton mit den Farbtönen der Vergleichsproben verglichen; als solche dienen 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 und 0,5%ige Methanollösungen in absolutem Alkohol[5]. Bei Gegenwart von Methanol tritt eine blaßblaue bis violettrote Farbe auf. Ist der Farbton dunkler als dem Vergleich mit 0,5% Methanol entspricht, so verdünnt man die Probe mit absolutem Alkohol und wiederholt den Versuch. H. Zellner.

Eine Schnellmethode zur Glycerinbestimmung in Gärungsflüssigkeiten beschreiben Marguerite Lambert und A. C. Neish[6]. Sie beruht auf der quantitativen Oxydation des Glycerins durch Perjodsäure binnen 5 min zu Formaldehyd, in welcher Zeit die Glucose-Oxydation minimal und bei bekanntem Gehalt an Glucose korrigierbar ist. Den Überschuß an Jodat und Perjodat reduziert man mit Na-arsenit zu Jodid und ermittelt den Formaldehydgehalt direkt im Oxydationsgemisch durch seine Farbreaktion mit Chromotropsäure[7]. Diese Reaktion wurde schon von J. M. Boyd und M. A. Logan[8] zur quantitativen Formaldehydbestimmung nach Perjodat-Oxydation herangezogen, sie trennten jedoch den Aldehyd vom Jodatüberschuß durch Destillation.

Reagens. 1 g Chromotropsäure in 100 ml Wasser gelöst und filtriert. Dann fügt man 300 ml konzentrierter H_2SO_4 zu 150 ml Wasser, kühlt und ergänzt mit der Chromotropsäurelösung auf 500 ml. Die Lösung ist 2—3 Wochen in braunen Schliffstopfenflaschen haltbar.

---

[1] Z. Unters. Lebensm. **59**, 216 (1930); vgl. diese Z. **84**, 142 (1931).

[2] Diese Z. **107**, 328 (1936).

[3] Getreide, Mehl und Brot **1**, 10 (1947).

[4] Pharmazie **5**, 564 (1950).

[5] Chemisch reiner Sprit für analytische Zwecke ist erhältlich bei der Monopolverwaltung für Branntwein beim Landesfinanzamt Baden — Untersuchungsstelle — in Karlsruhe, Wolfartsweierer straße 5.

[6] Canad. J. Res. Sect. B. **28**, 83 (1950).

[7] Eegriwe, E.: diese Z. **110**, 22 (1927).

[8] J. of biol. Chem. **146**, 279 (1942).

Ausführung. Eine Probe der Gärungsflüssigkeit von nicht mehr als 20 ml und mit 0,2—0,8 mg Glycerin pipettiert man in einen 100 ml-Meßkolben, ergänzt das Volumen mit Wasser auf 20 ml, fügt 1 ml 10 n Schwefelsäure hinzu, dann 5 ml 0,1 m Natriumperjodatlösung, mischt und versetzt nach genau 5 min mit 5 ml m-Natriumarsenitlösung. 10—20 sec nach Arsenitzugabe erscheint Jod in der Lösung und verschwindet wieder. Nach 5—10 min füllt man zur Marke auf und pipettiert nach dem Vermischen 1 ml in eine 25 × 200 mm-Reagensglas. Nun setzt man 10 ml Chromotropsäure-Lösung zu, mischt und erwärmt im siedenden Wasserbad 30 min lang. Direkter Lichtzutritt ist dabei zu vermeiden. Das Reagensglas kühlt man in Wasser und ermittelt bei λ 570 mμ die prozentuale Durchlässigkeit gegen eine Blindprobe. Für die Eichkurve verwendet man Lösungen von reinem Glycerin. Der durch Glucose bewirkte Fehler beträgt nur 2,5—5,0%. Nach diesem Verfahren können täglich 40—60 Proben analysiert werden. H. Freytag.

Für die Serienuntersuchung von Milchen gibt M. E. G. Voiret[1] einige praktische Ratschläge. Einwandfreie Homogenisierung des Untersuchungsmaterials ist Voraussetzung. Die zu untersuchenden Proben genügen in den seltensten Fällen dieser Forderung, da sie aufgerahmt haben, ausgebuttert oder geronnen sind. Zur Homogenisierung von mit Bichromat versetzten Milchen, die aufgerahmt haben, hat der Verfasser seit Jahren eine selbst konstruierte Vorrichtung ausprobiert, die eine Art rotierender Besen darstellt.

Ein Stahlstift von 15 cm Länge und 2—2,5 mm Dicke trägt am einen Ende einen aus dünnen Stahldrähten gefertigten Besen von 2—3 cm Länge. Das andere Ende ist flexibel mit einem Motor gekoppelt. Mit dieser beweglichen Vorrichtung erreicht der Verfasser bei einer Umdrehung von 100 U/min eine gleichmäßige Verteilung der Fettkügelchen. Milche, die ausgebuttert haben oder geronnen sind, behandelt er mit einem ebenfalls selbst konstruierten kleinen Homogenisator. Er besteht aus einem schnell laufenden Rotor, der sich innerhalb eines ihn mit geringem Zwischenraum umschließenden Zylinders dreht. Durch diesen Zwischenraum bewegt sich während der Rotation die Milch durch eigenes Gefälle. Zur Vermeidung des Schäumens bei geronnenen, mit Bichromat versetzten Milchen erhitzt der Verf. auf 40—45° C und fügt 0,25% Amylalkohol hinzu. Das ausgefällte Casein wird durch diese Behandlung in eine Suspension übergeführt, die allmählich sich absetzt, aber durch leichtes Schütteln wieder hergestellt werden kann. L. Acker.

Zur colorimetrischen Bestimmung der Stärke in Fleischwaren entfernen F. P. Hiltunen, J. Jorma und J. Puranen[2] zuerst die störenden Proteine und das Fett nach J. Mayrhofer[3] durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge und setzen dann die abfiltrierte Stärke durch Kochen mit schwacher Salzsäure in Dextrin um, das colorimetrisch bestimmt wird. Arbeitsweise: Eine angemessene Probemenge, z. B. 10 g Wurst, wird im bedeckten 200 ml-Becherglas mit 75 ml alkoholischer Kalilauge (8% KOH in 95%igem Alkohol) 45 min auf dem kochenden Wasserbad erwärmt. Man mischt den Inhalt des Becherglases hierauf mit 70 ml 95%igem Alkohol, filtriert nach 45 min langem Stehen durch einen Glasfiltertiegel (Glaswolleschicht von 1 cm und darauf eine dünne Schicht von faserigem Asbest) und spült die gesamte Stärke mit kleinen Mengen 50%igem Alkohol in den Filtertiegel. Stärke und Filtermaterial werden mit insgesamt 50 ml Wasser in ein hohes Becherglas von 200 ml gebracht. Das Becherglas wird auf ein kochendes Wasserbad gestellt. Man versetzt die nahezu siedend heiß gewordene Flüssigkeit mit 2,5 ml n Salzsäure, läßt nach dem Mischen des Inhalts genau 30 min auf dem Wasserbad stehen, filtriert

[1] Ann. Falsificat. et Fraudes **43**, 30 (1950).

[2] Suomen Kemistilehti Ser. B. **23**, 1 (1950).

[3] Z. Unters. Nahr. Genußm. **4**, 1101 (1901); vgl. diese Z. **47**, 71 (1908).

rasch (innerhalb 10 min) durch ein Papierfilter in ein Meßkölbchen von 100 ml, wäscht sorgfältig mit heißem Wasser, kühlt rasch und füllt zur Marke auf. Es folgt unmittelbar die colorimetrische Bestimmung: Man füllt ein 100 ml-Meßkölbchen zur Hälfte mit Wasser und fügt einige Krystalle KJ, 5 ml 0,01 n KJO_3-Lösung und 0,5 ml n Salzsäure zu. Je nach der Stärkemenge gibt man 0,5—5 ml der Dextrinlösung zu und füllt das Meßkölbchen mit destilliertem Wasser zur Marke auf, photometriert und entnimmt den Stärkegehalt einer mit Stärkelösungen von bekanntem Gehalt aufgestellten Eichkurve. A. Grohmann.

Für die Bestimmung des Wasserbindungsvermögens von Quellmehlen schlägt G. Graefe[1] die Filtrationsmethode als Standardmethode in folgender Ausführungsform vor: 10 g Quellmehl werden in einem 250 ml Becherglas mit genau 150 ml destilliertem Wasser verrührt und 30 min der Quellung überlassen. Der Brei wird quantitativ unter Nachspülen mit genau 50 ml Wasser auf ein trockenes Faltenfilter (Schleicher & Schüll 588, 27 cm ⌀) gebracht, das in einen Glastrichter von 14 cm ⌀ eingelegt ist. Das ablaufende Wasser wird in einem 250 ml-Meßzylinder aufgefangen. 4 Std nach Beginn der Filtration wird das Volumen abgelesen. Das Wasserbindungsvermögen (ml/g) berechnet sich dann zu $\frac{200 \text{ ml} - \text{abgelesenes Volumen}}{\text{Einwaage}}$.

L. Acker.

Zur Bestimmung des Eisens in Cerealien, Mehl und Brot schlagen Ch. R. Szalkowski und H. A. Frediani[2] die Veraschung der mit Magnesiumnitratlösung befeuchteten Probe im Muffelofen vor. Dieses Verfahren ist leicht ausführbar. Die Anwesenheit reichlicher Mengen Magnesium und die Säurehydrolyse beugen Störungen der Eisenbestimmung durch anwesendes Pyrophosphat vor; Extraktion mit Normalbutylalkohol erhöht Intensität und Beständigkeit des Thiocyanat-Farbkomplexes mit Eisen. Arbeitsweise: In eine 100 ml fassende Quarzschale (diese und alle verwendeten Glasgefäße sind mit Salpetersäure zu reinigen und mit destilliertem Wasser gründlich nachzuspülen) wird so viel der fein gepulverten Probe eingewogen, daß der Eisengehalt etwa 0,1 mg erreicht. Man fügt genau 10 ml Magnesiumnitratlösung zu (55 g $Mg(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$ in destilliertem Wasser zu 100 ml gelöst) und rührt die Mischung mit einem Glasstab um, bis eine gleichmäßige Paste erreicht ist, die man mit 5 ml Alkohol übergießt. Sodann erhitzt man im Muffelofen bei 600—650° C, bis die Asche ganz weiß oder grauweiß ist (45—60 min). Nach vorsichtigem Anfeuchten der abgekühlten Asche und Zusatz von 3 ml Salpetersäure verdampft man auf dem Wasserbad zur Trockne und wiederholt das Eindampfen nach Zusatz von 10 ml Salzsäure. Der noch feuchte Rückstand wird in 15 ml n Salzsäure gelöst und 15 min auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten füllt man im 50 ml-Meßkölbchen mit n Salzsäure zur Marke auf, filtriert, wenn nötig, versetzt 10 ml des klaren Filtrates in einem 60 ml-Scheidetrichter mit genau 15 ml einer Lösung von Kaliumthiocyanat in Butylalkohol (100 g KSCN werden in 100 ml Wasser gelöst, auf 25—30° C erwärmt, mit Normalbutylalkohol auf 1 l verdünnt, mindestens 15 min lang kräftig geschüttelt und klären lassen), schüttelt 30 sec kräftig um, läßt 5 min stehen, entfernt die wäßrige Schicht, stülpt den Scheidetrichter um, dreht ihn langsam wieder zurück, um einige an der Glaswand hängende Wassertropfen aus der alkoholischen Schicht zu entfernen und läßt 5 min stehen. Die geringe vom Alkohol getrennte Menge Wasser wird abgelassen. Man mißt nun die Farbe der alkoholischen Schicht gegen eine unter gleichen Bedingungen, aber ohne Thiocyanat angesetzte Blindlösung. Zur Aufstellung der Eichkurve dient eine aus reinem Eisen hergestellte $FeCl_3$-Lösung mit 1 mg Eisen je ml, von der passende Mengen in Quarzschalen

[1] Stärke **2**, 272 (1950).

[2] Cercal Chem. **27**, 140 (1950).

jeweils mit genau 10 ml Magnesiumnitratlösung und 3 ml Salpetersäure versetzt, im Wasserbad fast zur Trockne verdampft und dann genau wie bei der Untersuchung der Probe behandelt werden. A. Grohmann.

Die Methode zur Bestimmung von Lactose in Brot nach R. P. Choi, C. W. Tatter und C. M. O'Malley[1] beruht auf der selektiven Vergärung der mit verdünntem Alkohol extrahierten Zucker.

15 g des getrockneten und zerkleinerten Brotes werden in einem 200 ml-Meßkolben mit 60 ml Wasser durchgemischt. Nach Zugabe von 35 ml 95%igem Alkohol wird der Kolben 15 min im siedenden Wasserbad gehalten und nach Abkühlen mit Alkohol bis zur Marke aufgefüllt. Der Inhalt wird zentrifugiert, die überstehende Flüssigkeit engt man auf etwa 40 ml ein und füllt in einem Meßkolben auf 100 ml auf. Zur Vergärung werden 10 ml des Extraktes in einem 50 ml Erlenmeyer-Kolben mit 6 ml einer 25%igen Hefesuspension (aus gewöhnlicher Bäckerhefe nach 3—4maligem Waschen mit destilliertem Wasser und anschließendem Zentrifugieren bereitet) und 5 ml einer Nährlösung (1,7 g Pepton, 0,50 g KH_2PO_4, 0,33 g $MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$ zu 100 ml) zugefügt. Zugleich wird ein Blindversuch mit Wasser an Stelle von Brotextrakt angesetzt. Der Kolben wird mit einem einfach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch dessen Bohrung ein etwa 10 cm langes und 6 mm breites Glasrohr geführt ist. Der Kolben wird in einem Wasserbad von 30° C 2,5 Std geschüttelt. Man zentrifugiert den Kolbeninhalt, wäscht zweimal mit je 10 ml Wasser und sammelt die überstehenden Flüssigkeiten in einem 50 ml-Meßkolben. Dazu fügt man nun 2,5 ml einer eiweißfällenden Lösung (50 g Natriumwolframat, 6 g Na_2HPO_4 werden in 200 ml Wasser gelöst, gemischt mit 220 ml 2 n Salzsäure und aufgefüllt zu 500 ml) hinzu, füllt auf, mischt und filtriert. Zur Lactosebestimmung werden 5,00 ml des klaren Filtrats in ein Reagensglas (22 × 175 mm) pipettiert und mit 0,5 n Natronlauge neutralisiert. Dann fügt man 5,00 ml Somogyis Reagens (12 g Rochelle-Salz, 20 g wasserfreies Natriumcarbonat und 25 g Natriumbicarbonat werden in 500 ml Wasser gelöst und mit einer Lösung von 6,5 g Kupfersulfat in 100 ml Wasser gemischt; dazu gibt man eine Lösung von 10 g Kaliumjodid, 0,800 g Kaliumjodat und 18 g Kaliumoxalat in 200 ml Wasser und füllt auf 1 l auf) und 2 Tropfen Benzol hinzu. Das Reagensglas wird mit einem Glasstopfen verschlossen und 15 min in einem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Abkühlen in kaltem Wasser versetzt man mit 2,5 ml 2 n Schwefelsäure. Wenn der Niederschlag von Kupferoxydul gelöst ist, wird der Jodüberschuß mit 0,005 n Thiosulfatlösung zurücktitriert. Die Differenz zwischen dem titrierten Wert und dem Blindwert dient zur Berechnung des Lactosewertes an Hand einer Eichkurve, die mit reinen Lactoselösungen aufgestellt wird. Von dem erhaltenen Wert in % sind 0,35% Lactose abzuziehen, die den unvergärbaren Zuckern in milchfreiem Brot entsprechen. Aus Untersuchungen an Broten mit bekanntem Lactosegehalt wurde die durchschnittliche Abweichung vom theoretischen Wert zu ± 0,24% ermittelt. L. Acker.

Zur Säuregradbestimmung in Mehlen und Backwaren macht Kiger[2] einige Bemerkungen. In Frankreich wird die Säuregradbestimmung in folgender Weise vorgenommen: 5 g Mehl oder gepulverte Backware läßt man 12 Std in einem Erlenmeyer-Kolben mit 50 ml 90%igem Alkohol stehen. Dabei bewegt man von Zeit zu Zeit um. Nach dieser Zeit pipettiert man 20 ml des überstehenden Alkohols ab und titriert mit 0,05 n Natronlauge gegen Phenolphthalein. Nach den Erfahrungen des Verf. ist es notwendig, beim Stehen über Nacht vor dem Abpipettieren nochmals gut umzuschütteln. Weiterhin ist Feinheit des Materials Voraussetzung für eine vollständige Extraktion. L. Acker.

[1] Cereal Chem. **27**, 398 (1950).

[2] Ann. Falsificat. et Fraudes **43**, 13 (1950).

Die Bestimmung von Stärke und Amylose in Erbsen beschreiben R. M. McCready, J. Guggolz, V. Silviera und H. S. Owens[1]. Sie entfernen die Zucker durch Extraktion mit Alkohol, bringen die Stärke mit verdünnter Perchlorsäure in Lösung und werten die bei der Reaktion mit Anthron entstehende Färbung colorimetrisch aus. Bei der Amylosebestimmung wird die Farbintensität des Jodkomplexes gemessen.

0,200 g trockene Erbsen werden nach feiner Mahlung im Zentrifugenglas mit je 30 ml 80%igem Alkohol bis zur negativen Anthronreaktion extrahiert. Zu dem Rückstand gibt man 5 ml Wasser und dann unter Rühren und Kühlung mit Eiswasser 6,5 ml 52%ige Perchlorsäurelösung hinzu. Man hält die Mischung unter gelegentlichem Rühren 20 min bei 0° C und zentrifugiert nach Zugabe von 20ml Wasser. Die überstehende Stärkelösung wird in einen 100 ml-Meßkolben übergeführt, der Rückstand wird nochmals in der gleichen Weise behandelt. Die vereinigten Stärkelösungen werden zu 100 ml aufgefüllt und filtriert. 5—10 ml des Filtrats werden auf 500 ml verdünnt, so daß in 5 ml Lösung etwa 25—100 μg Stärke enthalten sind. 5 ml dieser Lösung gibt man in ein Reagensglas (25 × 250) und mischt unter Wasserkühlung mit 10 ml frisch bereitetem Anthronreagens (2 g Anthron werden in 1000 ml 95%iger Schwefelsäure gelöst. Die Lösung muß bei 0° C aufbewahrt und jeden 2. Tag erneuert werden) und erhitzt 7,5 min auf 100° C. Die Gläser werden schnell auf 25° C abgekühlt, worauf man die Farbintensitäten unter Verwendung der Wellenlänge 6300 Å mißt. Man muß sich täglich die Standardkurve an Hand einer Glucosestandardlösung, die in 5 ml etwa 50 μg Glucose enthalten soll, aufstellen, wobei man 0, 50 und 100 μg verwendet. Die als Glucose abgelesenen Werte werden mit 0,9 auf Stärke umgerechnet.

Amylose: 5 ml der zuckerfreien Stärkelösung, die ungefähr 5 μg Stärke enthalten, werden mit etwa 400 ml Wasser verdünnt. Man fügt 5 ml Jodjodkaliumlösung zu (man löse 2 g Jod in 20 ml einer Lösung, die 20 g Kaliumjodid enthält und verdünnt auf 1000 ml) und füllt auf 500 ml auf. Nach wenigstens 15 min wird die Intensität der blauen Farbe mit Licht der Wellenlänge 6600 Å gegen eine Lösung gemessen, die die gleiche Menge an Perchlorsäure wie die zu untersuchende enthält. Bestimmungen an reinen Amylosepräparaten liefern die Grundlage für die Berechnung. Für die Amylosebestimmungen ist wichtig, daß die Behandlung mit Perchlorsäure bei 0° C vorgenommen wird, da sonst die Amylose teilweise abgebaut wird. L. Acker.

Die Bestimmung von Coffein in Kolasamen nimmt M. Bertrand[2] in folgender Weise vor: 25 g Samen werden fein gepulvert und ihr Trockengewicht bestimmt. Eine Menge, die 5 g Trockensubstanz entspricht, wird in 50 ml Wasser eingetragen, dem 1 ml Salzsäure zugefügt werden. In einem siedenden Wasserbad wird so lange erhitzt, bis der Inhalt auf ein Drittel eingeengt ist. Dann macht man mit Ammoniak alkalisch und führt die Flüssigkeit in einen Perforator über und perforiert mindestens 4 Std lang mit Chloroform. Anschließend wird Chloroform abdestilliert, 10 min bei 100° getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Der Rückstand wird dann mit 1 ml verd. Schwefelsäure angefeuchtet, mit warmem Wasser aufgenommen, in einen 100 ml-Meßkolben übergeführt und mit dest. Wasser aufgefüllt. 5 oder 10 ml dieser Lösung werden in bekannter Weise naß verascht und der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt. Aus dem Stickstoffwert wird dann der Coffeingehalt errechnet. L. Acker.

Eine rasch auszuführende Halbmikromethode zur Bestimmung von Coffein in Kaffee oder Tee haben R. S. Bower, A. D. Anderson und R. W. Titus[3] aus-

[1] Analytic. Chemistry **22**, 1156 (1950).
[2] Ann. pharmac. franç. **8**, 637 (1950).
[3] Analytic. Chemistry **22**, 1056 (1950).

gearbeitet, wobei eine besondere, zeitsparende Technik der Ausführung der KJELDAHL-Methode[1] angewendet wird. Arbeitsweise: In ein 30 ml-Becherglas bringt man 0,3—1,0 g der fein gemahlenen Probe, dazu Magnesiumoxyd im ungefähr dreifachen Gewicht der Probe und etwa 15 ml heißes Wasser. Man erhitzt im Wasserbad mindestens 10 min unter Umrühren und füllt heißes Wasser nach, um den Inhalt des Becherglases auf dem gleichen Volumen zu halten. Den bereits geklärten wäßrigen Kaffeeauszug läßt man zur weiteren Klärung unter vermindertem Druck (300 bis 400 mm Hg) durch ein Filtrierrohr (28 × 75 mm) laufen, dessen fest gepackte Filterschicht aus etwa 5 g einer Mischung von feuchtem Magnesiumoxyd und Filtrierhilfe (zu gleichen Gewichtsteilen) gebildet wird. Man wäscht das Coffein vom Filter mit heißem Wasser und saugt ab, bis das Filtrat ungefähr 150 ml beträgt. Die Schicht darf während des Extraktionsprozesses nicht trocken werden. Zum Filtrat gibt man 5 ml Schwefelsäure von 10 Vol% (zur Vermeidung von Emulsionen) und kocht die Flüssigkeit auf etwa 50 ml ein. Nach dem Abkühlen wird 5mal mit je 15 ml Chloroform extrahiert und die Chloroformauszüge werden in einen „Hengar"-Digestionkolben von 100 ml gebracht. Handelt es sich um Tee, dann sammelt man die Chloroformauszüge in einem Scheidetrichter und schüttelt mit 2 ml 1%iger Kalilauge aus. Die Chloroformauszüge werden in den „Hengar"-Digestionkolben übergeführt und das Alkali 2mal mit je 5 ml Chloroform nachgewaschen. Man destilliert das Chloroform durch Erhitzen im Wasserbad ab und bestimmt den Stickstoff mittels der „Hengar"-Arbeitsweise für das KJELDAHL-Verfahren. — Die Untersuchung dauert für Doppelproben 2 Std. A. GROHMANN.

Über die Bestimmung von Theobromin im Kakao berichten H. HADORN und R. JUNGKUNZ.[2] Bei der Untersuchung diätetischer Nährmittel[3] wird zur Berechnung der fettfreien Kakaomasse der mittlere Theobromingehalt derselben benötigt. Da solchen Nährmitteln gelegentlich auch Salze, z. B. Calciumphosphat, zugesetzt werden, muß man zur Berechnung des natürlichen Mineralstoffgehaltes der Präparate und ihrer Zusammensetzung die Mittelwerte der verschiedenen Aschenbestandteile kennen. Die Verfasser lösen diese doppelte Aufgabe in folgendem Analysengang: sie bestimmen den *Wassergehalt* im verkleinerten Modell des Wasserbestimmungsapparates von J. PRITZKER und R. JUNGKUNZ[4] mittels Perchloräthylen als Übertreibmittel, den *Fettgehalt* nach der Zentrifugenmethode des Lebensmittelbuches (Schweiz) mit Petroläther und in der getrockneten entfetteten Kakaomasse das Theobromin und Coffein[5]. — Bei vergleichenden *Theobrominbestimmungen* nach den Methoden von H. FINCKE[6] sowie J. PRITZKER und R. JUNGKUNZ[7] ergab sich, daß nach FINCKE zu wenig Theobromin gefunden wird, weil die aufgeschlossene und wieder getrocknete Masse nur sehr langsam (erst nach

[1] Hengar Co., Philadelphia, Pa. „Hengar-Technik für die KJELDAHL-Bestimmung".

[2] Mitt. Lebensmittelunters. **41**, 155 (1950).

[3] HADORN, H., u. R. JUNGKUNZ: Mitt. Lebensmittelunters. **40**, 416 (1949); vgl. diese Z. **132**, 212 (1951).

[4] Mitt. Lebensmittelunters. **20**, 66 (1929); vgl. diese Z. **80**, 398 (1930).

[5] Dieses Verfahren der Fettbestimmung gibt bei feingemahlenen Kakaopulvern richtige Werte. Dagegen sind die nach einer von den Verfassern angegebenen Extraktionsmethode um 2—3% zu niedrig. Arbeitet man nach diesem Verfahren, so sind an den Werten für Theobromin, Coffein und Mineralstoffe kleine Korrekturen anzubringen (H. HADORN u. R. JUNGKUNZ: Mitt. Lebensmittelunters. **41**, 384 (1950)).

[6] Z. Unters. Lebensm. **56**, 332 (1928).

[7] Mitt. Lebensmittelunters. **34**, 185 (1943).

17 Std) und nicht immer quantitativ extrahiert wird. Der Extraktionsrückstand enthält noch Theobromin, das nach PRITZKER-JUNGKUNZ bestimmt werden kann. Das Rohtheobromin nach FINCKE ist unrein (Fett, Mineralstoffe); berechnet man aus seinem nach KJELDAHL bestimmten Stickstoffgehalt das Reintheobromin und addiert hierzu nach obigem den Theobrominwert des Extraktionsrückstandes, dann erhält man den Gesamt-Theobromingehalt in der Höhe wie nach PRITZKER-JUNGKUNZ. Die Verfasser verwenden deshalb und wegen der nachfolgenden Coffeinbestimmung die von ihnen etwas abgeänderte Methode PRITZKER-JUNGKUNZ, die gut reproduzierbare, zuverlässige Resultate gibt: 5 g fettfreie Trockensubstanz werden in einem 400 ml-Stehkolben mit 2,5 g MgO und 200 ml Wasser versetzt und nach Tarierung des Kolbens 5 min lang gekocht. Man kühlt ab, ersetzt das verdampfte Wasser und filtriert. Vom Filtrat bringt man 80 ml (= 2 g fettfreie Trockenmasse) in einen Perforator nach PRITZKER-JUNGKUNZ und perforiert 8 Std lang mit Chloroform. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels trocknet man den Rückstand bei 105° und wägt das Rohtheobromin. (Die Stickstoffbestimmung ergibt 95—98% Reintheobromin.) Zur *Bestimmung des Coffeins*[1], das sich in Äther ziemlich gut löst, während Theobromin sehr schwer löslich ist, gibt man in das Kölbchen mit Rohtheobromin 10 ml Chloroform und verreibt den Rückstand mit einem Glasstab. Nun fügt man 50 ml reinen wasserfreien Äther zu, mit dem man den Glasstab abspült. Die Mischung wird ½ Std lang am Rückflußkühler gekocht und gut verkorkt während mindestens 1 Std im Eisschrank belassen. Dann filtriert man durch ein ALLIHNsches Röhrchen, wäscht Kölbchen und Filter mit wenig Äther nach und bringt das Filtrat in ein gewogenes Kölbchen. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, das Kölbchen bei 105° getrocknet und gewogen. Der Rückstand besteht aus Coffein mit etwa 1 mg Theobromin (durch Versuche ermittelt). Vom festgestellten Gewicht subtrahiert man daher 1 mg für das in Lösung gegangene Theobromin. — Zur *Bestimmung der Mineralstoffe* wird die Substanz (1—5 g) ohne Zusatz in einer Platinschale verascht. Die Masse verbrennt mühelos, wenn zuerst nur mit einer kleinen Flamme erhitzt wird, wobei die Substanz langsam verglimmt. Die Kohle wird mit Alkohol befeuchtet und mit einem flachgedrückten Glasstab zerdrückt. Nach dem Verbrennen des Alkohols wird kurze Zeit im Muffelofen bei schwacher Rotglut erhitzt. Die Asche erscheint hellgrau durch die Anwesenheit von Fe, Cu und Mn. Ca und P_2O_5 werden wie in diätetischen Nährmitteln bestimmt. A. GROHMANN.

Zur Wasserbestimmung in Kakao- und Schokoladeprodukten teilen A. KENTEI und A. BARREVELD[2] ihre Erfahrungen mit. Danach führt die Trockenschrankmethode bei 105° C nach 6 Std zu konstantem Gewicht. Jedoch kann von Gewichtskonstanz im strengen Sinne nicht gesprochen werden, da bei längeren Trocknungszeiten geringere Wasserwerte infolge Oxydation gefunden werden. Zuverlässiger ist die Trocknung im Vakuumtrockenschrank bei 95°, wobei nach 6 Std Gewichtskonstanz erreicht ist. Mit einem Philips-250-Watt-Trockenstrahler kommt man bereits nach 1¼ Std zum Ziel. Bei Schokoladenpasten führt nur die Vakuumtrockenschrankmethode zu brauchbaren Werten, während Schokolade etwas weniger empfindlich ist gegen Hitzebehandlung im Trockenschrank oder bei der Infrarottrocknung. Auch die KARL-FISCHER-Methode[3] haben die Verff. bei den genannten Erzeugnissen angewendet. Die zu untersuchende Probe, 10—80 mg Wasser enthaltend, wird dabei in einer Lösung von SO_2 in Pyridin aufgeschlemmt und im geschlossenen Titrationsgefäß mit einer methanolischen Jodlösung titriert.

[1] Vgl. R. V. WADSWORTH: Analyst **46**, 32 (1921); **47**, 153 (1922).
[2] Chem. Weekbl. **46**, 833 (1950).
[3] Vgl. diese Z. **105**, 287 (1935).

Wegen der Eigenfarbe der Kakaoerzeugnisse ist der Endpunkt der Titration nicht auf die übliche Weise zu erkennen. Die Verff. haben daher potentiometrisch titriert. Die auf diese Weise erhaltenen Wasserwerte stimmen am besten mit den Ergebnissen der Vakuumtrockenschrankmethode überein, so daß dem Titrationsverfahren wegen seiner schnellen Durchführbarkeit und der Zuverlässigkeit der Werte der Vorzug gegeben wird. L. Acker.

Zur Bestimmung von Carotin in grünen Blättern wird vom *Analytical Methods Committee*[1] folgende Methode empfohlen. 1—2 g des frischen Materials werden mit der gleichen Menge Quarzmehl in 5—8 ml einer Mischung von gleichen Teilen Aceton und Petroläther mit 0,1% Hydrochinon zerrieben. Man dekantiert in einen Scheidetrichter, der Wasser enthält. Die Behandlung wird so lange fortgesetzt, bis die Aceton-Petroläthermischung farblos ist, wozu 5 bis höchstens 10 Extraktionen notwendig sind. Dann wird der Scheidetrichter mit schwarzem Papier umhüllt und sein Auslauf mit einem S-förmig gebogenen Glasrohr verbunden, dessen Öffnung sich etwa in Höhe der Aceton-Petrolätherschicht befindet. Auf den Scheidetrichter wird ein anderer Trichter, der mit einem Hahn versehen ist, aufgesetzt. Aus ihm läßt man etwa 1½ l Wasser zutropfen, um das Aceton auszuwaschen. Zur Chromatographie wird entweder Knochenmehl oder eine Mischung Aluminiumoxyd-Natriumsulfat vorgeschlagen. Bei Verwendung von Knochenmehl wird die Petrolätherlösung der Farbstoffe langsam durch die Säule durchgesaugt. Während alle andern Pigmente in der Säule haften bleiben, läuft Carotin durch und kann so in einfacher Weise abgetrennt werden. In der Säule aus Aluminiumoxyd-Natriumsulfat findet zuerst Adsorption aller Farbstoffe statt. Dann wird Carotin mit einer Lösung von 2% Aceton in Petroläther eluiert. Im Spektrophotometer wird die Extinktion bei 450 mμ gemessen. L. Acker.

Vor der spektrophotometrischen Bestimmung von Vitamin A entfernt W. Hjarde[2] die Verunreinigungen durch Chromatographie. Er verseift mit 2 n Kalilauge in 80%igem Alkohol, verdünnt die alkalischen Lösungen mit Wasser und extrahiert mit Äther. Auf die restlose Entfernung der Fettsäuren ist besonders zu achten, wofür er folgendes Vorgehen empfiehlt: Der Ätherextrakt wird einmal mit Wasser, dann ein- oder zweimal mit 0,5 n Kalilauge in 30%igem Alkohol und schließlich noch zweimal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit Na_2SO_4 wird im CO_2-Strom eingedampft und der Rückstand mit Petroläther aufgenommen. Die zur Chromatographie vorgesehene Petrolätherlösung soll etwa 150—600 μg Vitamin A enthalten. Die Säule (oberer Teil 100 mm Länge, Durchmesser 12 mm; unterer Teil 50 mm Länge, 8 mm Durchmesser) wird mit Dicalciumphosphat gefüllt. Nach Durchlaufen der Petrolätherlösung wäscht man mit 25—30 ml Petroläther nach. Die Vitamin A enthaltende Schicht ist unter der UV-Lampe durch gelbe Fluorescenz zu erkennen. In manchen Fällen läuft Vitamin A durch, so daß ein wirksameres Adsorbens (Al_2O_3) genommen werden muß. Das Chromatogramm wird mit Petroläther-Äther (50 : 1) entwickelt, wobei die Wanderung der Schicht im UV-Licht verfolgt wird. Wenn die gelb fluorescierende Schicht im untersten Teil der Säule angelangt ist, wird die Flasche gewechselt und nun das gesamte Vitamin A eluiert. Dieses Eluat wird mit Petroläther in geeigneter Weise so verdünnt, daß in einem ml 2—4 μg Vitamin A enthalten sind. Die Absorptionskurve dieser Lösung wird im Beckman-Spektrophotometer bestimmt. Bei Versuchen mit reinem Vitamin A wurde der Verlust bei der Chromatographie zu 0,5—2% ermittelt. L. Acker.

[1] Analyst **75**, 568 (1950).

[2] Acta chem. scand. (København.) **4**, 628 (1950).

Praktische Erfahrungen bei der chemischen Bestimmung von Vitamin A in Lebensmitteln und pharmazeutischen Produkten teilt W. Wodsak[1] mit. Er empfiehlt, selbst bei synthetisches Vitamin A enthaltenden Präparaten nicht auf die Verseifung zu verzichten. Da Vitamin A und seine Ester bei der Carr-Price-Reaktion nicht gleich stark reagieren, ist die Aufstellung zweier Eichkurven für Alkohol und Ester notwendig. Die Zugabe von Tocopherol oder Ascorbinsäure zur Verhinderung der Oxydation hat sich nach den Erfahrungen des Verf. nicht bewährt. Bei Lebertranemulsionen ist eine vorhergehende Isolierung des Tranes schädlich, die Emulsion kann direkt verseift werden. Bei vitaminisierten Sirupen erhält man gute Werte, wenn man 1—2 g des Sirups mit 5 g frisch geglühtem CaO mischt und im Extraktionsapparat im Dunkeln mit Äther extrahiert. Der Äther wird unter Stickstoff abdestilliert, der Rückstand in Chloroform gelöst und der Carr-Price-Reaktion unterworfen. — In manchen Fällen, z. B. in eiweißreichen diätetischen Nährmitteln oder in Lebern, kommt man ohne eine Verdauung mit Papain nicht aus. Bei der Vitamin A-Bestimmung in Lebertranen, Ölen, Fetten und Konzentraten kommt man im allgemeinen ohne Chromatographie zum Ziele. falls nicht gerade das durch Oxydation entstandene Vitamin A-Oxyd ermittelt werden soll. Bei den meisten andern Proben ist zur Entfernung störender und nicht Vitamin A wirksamer Stoffe eine chromatographische Trennung notwendig. Als Adsorptionsmittel wird Al_2O_3 empfohlen, das auf einen besonderen Feuchtigkeitsgrad eingestellt ist. Zur Abtrennung von Verunreinigungen ist auch das Gemisch von 2 Teilen Zeolith und 1 Teil MgO geeignet, das allerdings Vitamin A und Carotin nicht quantitativ zu trennen vermag. Für die gleichzeitige Bestimmung von Vitamin A und Carotin ist das Verfahren von E. V. Rouir[2] gut geeignet. L. Acker.

Für die fluorometrische Bestimmung von Riboflavin (Rf) in Malzpräparaten geben Ch. Klatzkin, F. W. Norris und F. Wokes[3] ein Verfahren an, das mit den Ergebnissen der mikrobiologischen Prüfung besser übereinstimmende Werte liefert als die früher mitgeteilte Methode[4]. Für ihre Untersuchungen benutzten Verff. ein neues sehr empfindliches Spekker-Fluorometer (Hilger und Watts), dessen ziemlich hoher Blindwert durch Verbesserung des Küvettenbehälters und Benutzung von Küvettendeckeln aus schwarzem Glas herabgesetzt werden konnte. Das Gerät wurde in Verbindung mit einem Elektronenphotostromverstärker angewendet.

Zur Ausführung der Riboflavin-Bestimmung wägt man eine Probe des Materials mit etwa 25—35 μg Rf ab, fügt 50 ml einer 50 Vol%igen Salzsäure zu und erhitzt im siedenden Wasserbad 20 min lang. Nach dem Abkühlen füllt man auf 100 ml auf und filtriert. 30 ml des Extraktes stellt man mit gesättigter Na-acetatlösung auf p_H 4,0 bis 4,5 ein, versetzt mit 1 ml 4%iger $KMnO_4$-Lösung und fügt so lange weitere 1 ml-Mengen davon zu, bis die Rosafärbung 1 min lang bestehen bleibt. Der $KMnO_4$-Überschuß wird durch tropfenweise Zugabe von 3%iger H_2O_2-Lösung entfernt. Dann stellt man auf p_H 4,5 ein und gibt so viel frisch destilliertes Pyridin zu, bis seine Konzentration 1% beträgt. Zur Adsorption bereitet man eine 8—10 cm hohe Säule aus Fuller-Erde (Florisil-Sorte 60/100 Maschen) vor, wäscht sie mit etwa 25 ml 2%iger Essigsäurelösung und 15 ml Wasser, bringt den gesamten oxydierten Extrakt durch die Säule, wäscht mit 1%iger Pyridinlösung nach und prüft im UV-Licht, bis die gelbe, vom Rf stammende Zone auf der Säule klar zu sehen ist. Man eluiert mit 20% Pyridin in 2%iger Essigsäurelösung und vereinigt die gelb fluores-

[1] Pharmazie **5**, 520 (1950).

[2] Bull. Inst. et Stat. Recherches, Genbloux 1947, XVI/5.

[3] J. of Pharmacy **1**, 915 (1949).

[4] Klatzkin, Chloe, F. W. Norris u. F. Wokes: Quart. J. Pharm. Pharmacol. **19**, 376 (1946).

cierenden Eluate, die auf 50 ml mit dem Lösungsmittel verdünnt werden. Für die fluorometrische Messung verdünnt man einen aliquoten Teil der Eluatstammlösung mit dem Lösungsmittel auf 25 ml, so daß mit etwa 0,15 μg Rf/ml *(= U)* zu rechnen ist. Einen anderen aliquoten Teil versetzt man mit 2,0 ml Rf-Standardlösung (0,5 μg/ml) und verdünnt ebenfalls mit dem Lösungsmittel auf 25 ml *(= UR)*. Schließlich verdünnt man 5,0 ml der Rf-Standardlösung (0,5 μg/ml) auf 25 ml *(= S)*. Man mißt nun die Fluorescenzintensitäten von *U*, *UR*, *S* und des Lösungsmittels selbst *(SB)* gegen den Fluorescenzstandard *F*/4 (0,25 μg Fluorescein/ml in Phosphatpuffer p_H 7,0) in der gleichen Küvette; als Primärfilter eignet sich am besten das Wratten-Filter 47, das durch ein hitzebeständiges Filter geschützt wird, und als sekundäres Filter wurde ein Chance Orange-Filter OY2 benutzt. Die Meßwerte antilogarithmiert man, berechnet für die Lösungen, die schwächer als der F/4-Standard sind, die reziproken Werte der Antilogarithmen und setzt für *U*, *UR*, *S* und *SB* ein. Aus den ersten drei Werten erhält man durch Subtraktion die reine Fluorescenz jeder Lösung. Infolge Proportionalität zwischen reiner Fluorescenz und Konzentration ergibt sich für die Rf-Konzentration in der *U*-Verdünnung die Beziehung $[(S - SB) \times$ Rf-Konzentration der Standardverdünnung$]/(UR - SB)$. Man berechnet die Rf-Konzentration der Probe aus Einwaage und aliquoter Menge des Eluats. Die *UR* zugesetzte Rf-Menge verlangt entsprechende Korrektur.

Für die Eichung des Fluorometers wurde das Verhältnis der reinen Fluorescenz zur Rf-Konzentration vorgezogen, das bei linearer Abhängigkeit konstant bleibt. Es wurden bekannte Rf-Verdünnungen im Bereich von 1,0—0,03 μg/ml gegen den Fluorescenzstandard ausgemessen unter Berücksichtigung der Lösungsmittelfluorescenz. — Weitere experimentelle Einzelheiten sind dem Original zu entnehmen. H. Freytag.

Bei der Bestimmung von Riboflavin in Vitaminkonzentraten für Viehfutter finden Chr. Engel und Th. F. Hendriks[1], daß die nach den Vorschriften der Association of Vitamin Chemists[2] mit 0,1 n Schwefelsäure oder Eisessig hergestellten Extrakte zu hohe Werte lieferten. Sie gingen daher bei diesem Material zu der früheren Extraktionsmethode mit 75%igem Methanol bei 37° zurück und finden hierbei befriedigendere Ergebnisse. L. Acker.

Die mikrobiologische Lactoflavinbestimmung bietet heute noch im Gegensatz zu anderen mikrobiologischen Vitaminbestimmungsmethoden einige Schwierigkeiten, da es bis jetzt nicht möglich ist, für Lactobacillus casei eine Nährflüssigkeit zu finden, die gut reproduzierbare Eichkurven liefert. A. P. Jansen[3] kommt daher auf Grund seiner Erfahrungen zu dem Schluß, daß die von R. Kuhn, Th. Wagner-Jauregg und H. Kaltschmitt[4] angegebene und von H. Roth[5] weiterentwickelte Methode am brauchbarsten ist. Er bestätigt die früheren Angaben, daß der Anteil an Lactoflavin, der bei der Bestrahlung zerstört wird, unabhängig von der Konzentration ist. Er bestimmt jedoch nicht die Extinktion, sondern die Fluorescenz der Chloroformlösung des Lumiflavins, wodurch die Empfindlichkeit wesentlich erhöht wird (0,1—1,0 μg/ml). L. Acker.

Die Bestimmung von Vitamin C in Gegenwart von störenden Stoffen nach A. P. Stewart und P. F. Sharp[6] haben J. P. Spruyt, J. P. Schuhmacher und B.

[1] Chem. Weekbl. **46**, 854 (1950).
[2] Methods of Vitamin Assay, New York. Interscience Publishers Inc. 1947.
[3] Chem. Weekbl. **46**, 717 (1950).
[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1452 (1934); vgl. diese Z. **117**, 292 (1939).
[5] Vorratspflege und Lebensmittelforschg **4**, 34 (1941).
[6] Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **17**, 373 (1945).

Maasen[1] nachgeprüft und verbessert. Nach dieser Methode wird Ascorbinsäure zusammen mit störenden Stoffen durch Ascorbinsäureoxydase (Gurkenextrakt) oxydiert und dann anschließend allein durch Escherichia coli oder Staphylococcus albus reduziert. Aus der Differenz der Titrationswerte mit Dichlorphenolindophenol errechnet sich die Ascorbinsäure.

Von der zu untersuchenden Lösung, die 50—200 μg/ml enthalten soll, stellt man 10—20 ml in einem 50 ml-Meßkolben mit 6%iger Kalilauge auf p_H 5,9 ein, füllt mit Phosphatpufferlösung auf und verteilt jeweils 5 ml in mehrere Zentrifugengläschen. Nach Zufügen von 1—2 Tropfen Gurkenextrakt stellt man 5—10 min in den Kühlschrank. Die Restreduktion, d. h. der nicht umgesetzte Teil, wird nach Ansäuern mit Schwefelsäure mit Dichlorphenolindophenol titriert (*a*). Zu einem andern Teil gibt man 1—2 ml der Bakteriensuspension und läßt das Glas mit einem Korken verschlossen 30 min in einem Wasserbad von 30° stehen. Dann stoppt man durch Zugabe von 1 ml 10%iger Schwefelsäure Bakterien- und Enzymwirkung ab, und titriert wieder (*b*). Die Differenz *a*—*b* liefert die Ascorbinsäure einschließlich der vorher etwa vorhandenen Dehydroascorbinsäure.

Um auch die von vornherein vorhandene Dehydroascorbinsäure erfassen zu können, titriert man den Extrakt unmittelbar mit Tillmans Reagens, wobei man Ascorbinsäure und andere reduzierende Stoffe ermittelt. Dann reduziert man mikrobiologisch ohne vorherige Einwirkung von Oxydase, so daß lediglich die vorhandene Dehydroascorbinsäure reduziert wird. Aus der Differenz beider Titrationswerte läßt sich die vorhandene Dehydroascorbinsäure berechnen. An Mischungen von reiner Ascorbinsäure mit bekannten Mengen Gluco-redukton wird die Brauchbarkeit der Methode belegt. Sie eignet sich jedoch wegen der besondere Sorgfalt und Erfahrung erfordernden Bereitung der Bakteriensuspensionen nur für Laboratorien, die Serienbestimmungen von Vitamin C durchzuführen haben. L. Acker.

Wasser- bzw. Trockensubstanzbestimmung in Grünfuttersilagen. W. Schoch[2] will die unbefriedigenden Ergebnisse dieser Bestimmungen sowohl bei der Trocknungs- als auch bei der Destillationsmethode dadurch verbessern, daß er die Verluste an flüchtigen Säuren und Basen (unter Umständen auch an Alkohol), welche einen höheren Wasser- und geringeren Trockensubstanzgehalt vortäuschen, durch einen Korrekturfaktor ausgleicht. Diese Verluste können nach Befunden des Verf. bis zu 13% der ermittelten Trockensubstanz bzw. 12,1% der korrigierten (verlustfreien) Trockensubstanz ausmachen; sie müssen deshalb auch bei Stoffwechselversuchen berücksichtigt werden. Als Unterlage für die Feststellung eines Korrekturfaktors dienen die Ergebnisse der Bestimmung der flüchtigen Säuren (Essig-, Buttersäure, bei konservierten Silagen auch Ameisensäure) und Basen (Ammoniak) in den frischen und den bei 105° C getrockneten Silagen. Nach Feststellung der beim Trocknen aufgetretenen Verluste wird der Trockensubstanzgehalt der Silagen korrigiert, indem man die Verluste an flüchtiger Trockensubstanz zur ermittelten Trockensubstanz addiert. Der Korrekturfaktor F ist dann die Zahl, mit welcher der ermittelte Trockensubstanzgehalt der jeweils untersuchten Silagen multipliziert werden muß, damit man den korrigierten Trockensubstanzgehalt erhält. Eine zusätzliche analytische Arbeit entfällt damit. — Der Verf. befaßt sich weiter mit den Beziehungen zwischen den Korrekturfaktoren für die ermittelte Trockensubstanz und der jeweiligen Summe an flüchtigen Säuren und Basen in den frischen Silagen. Die Größe der bei der Trocknung von Grünfuttersilagen bei 105° C auftretenden Ammoniakverluste steht in exponentieller Abhängigkeit sowohl vom p_H der

[1] Chem. Weekbl. **46**, 715 (1950).
[2] Mitt. Lebensmittelunters. **40**, 170 (1949).

jeweiligen frischen Silage als auch vom Korrekturfaktor F für die ermittelte Trockensubstanz und kann ebenfalls berechnet werden. Dadurch ist es möglich, den Nährstoffgehalt der korrigierten (verlustfreien) Trockensubstanz zu berichtigen, indem Rohprotein- und Rohfettgehalt korrigiert werden. Zahlreiche Zahlenergebnisse und Figuren sowie Beispiele erläutern die Befunde und Berechnungen.
A. Grohmann.

Für die Bestimmung sehr kleiner Mengen von organisch gebundenem Jod, wie sie *in Meeralgen und tanghaltigen Futtermitteln* vorkommen, werden von A. Stettbacher[1] 3 einfache Methoden vorgeschlagen, von welchen hier nur das empfindliche Verfahren beschrieben werden soll, das auf der Oxydation des Jods zu Jodat und Umsetzung des letzten mit KJ beruht. Löst man das freigemachte Jod in CS_2 und colorimetriert es an Stelle der maßanalytischen Bestimmung, lassen sich nach diesem Verfahren sogar noch 5 μg Jod erfassen. Der Aufschluß der Substanz erfolgt durch Verkohlung mit Pottasche. Die hierbei auftretenden Jodverluste von durchschnittlich 15% werden als empirischer Faktor berücksichtigt.

5 g lufttrockene Substanz (mit höchstens 0,08% Jod) vermischt man mit 8 g wasserfreier Pottasche und 10—15 ml heißem Wasser zu einem Brei, dampft zur Trockne und erhitzt 45 min im Muffelofen auf 600° C, zerreibt nach dem Erkalten und stellt nochmals 15 min in den Ofen. Die erhaltene schwarze Masse löst man in einem 200 ml Meßkolben, füllt auf und filtriert. — 40 ml Filtrat versetzt man im Schütteltrichter mit 10 mlC S_2 und 1—2 ml 5%ige $NaNO_2$-Lösung und säuert vorsichtig mit 5—6 ml H_2SO_4 (1 : 2) an. Nach gründlichem Ausschütteln und 10 min Wartezeit läßt man die CS_2-Schicht ab, sammelt die zurückbleibenden CS_2-Reste durch Schwenken auf dem Boden und vereinigt sie mit der Hauptmenge in einem Colorimeterröhrchen. Durch zweimaliges Ausschütteln mit Wasser entfernt man die Säuren bis auf einen unschädlichen Rest, läßt 6—8 Std klären und vergleicht mit Lösungen, die man aus KJ-Lösungen bekannter Konzentration durch entsprechende Zersetzung und Extraktion bereitet hat. Die Begrenzung der Jod-Konzentration auf einen Bereich von 50—600 γ ist zweckmäßig. — 50 ml Filtrat neutralisiert man mit 85%iger H_3PO_4 gegen Methylorange, setzt noch 1 ml H_3PO_4 und 3—4 ml gesättigtes Bromwasser zu und kocht 5—6 min. Nach dem Erkalten säuert man mit 1 ml der H_3PO_4 an, versetzt mit 10 ml 0,1%iger KJ-Lösung und 2 ml 1%iger Stärkelösung ml 0,1%ig und titriert mit n/127 (1 ml = $^1/_6$ mg Jod) oder n/211,6 Thiosulfat-Lösung (1 ml = 0,1 mg Jod).
H. Mesech.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Zur mikrochemischen Bestimmung der Carbonylzahl verwendet G. Gorbach[2] das Verfahren von W. Leithe[3], bei welchem die CO-Gruppe mit Hydroxylaminchlorhydrat zur Reaktion gebracht und die frei werdende Salzsäure mit alkoholischer Lauge unter Verwendung von Methylorange als Indicator bestimmt wird.

Zur Herstellung der Reagenslösung für die Mikrobestimmung werden 4 g Hydroxylaminchlorhydrat in 8 ml Wasser gelöst und mit 80 ml 95%igem Äthylalkohol verdünnt. Nach Zugabe von 60 ml alkoholischer 0,5 n Alkalilauge wird vom Niederschlag abfiltriert. Man versetzt 0,5—2,5 mg der Probe in dem Spitzröhrchen (große Form) mit 0,4 ml der Hydroxylaminlösung, erhitzt am Universalheizstativ

[1] Mitt. Lebensmittelunters. **41**, 97 (1950).
[2] Fette und Seifen **52**, 405 (1950).
[3] Fette und Seifen **45**. 615 (1938).

bei 105° C unter dem Haubenrückflußkühler 3 min, gibt dann mit der Glascapillare 1—2 Tropfen Methylorange hinzu und titriert noch heiß unter Umrühren mit 0,5 n Salzsäure aus der Mikrobürette, bis zum Umschlag von grünlichgelb in eben schwach rötlichgelb. Die Membranpumpe der Mikrobürette wird nur bis nahe zum Umschlag betätigt. Die letzten mm³ bzw. $^1/_{10}$ mm³ werden von der Schliffspitze auf den Mikroglasstab abgezogen und in die Probe eingerührt. Eine gleichartig durchgeführte Blindprobe ermöglicht Eliminierung sämtlicher Fehler. Entfärbe-Verfahren werden notfalls im verkleinerten Maßstab durchgeführt. Die Alkalität von Seifen wird in einer besonderen Probe festgestellt. Fetthärtungskatalysatoren, die Hydroxylamin katalytisch zerstören, sind vor der Bestimmung zu entfernen.

W. Schmieden.

Zum Nachweis von Mineralöl in fetten Ölen behandelt H. Patzsch[1] den bei der quantitativen Bestimmung des Unverseifbaren erhaltenen Rückstand mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid 2 Std bei Siedehitze. Wenn sich dabei alles löst und sich beim Erkalten nichts abscheidet, so ist die Anwesenheit von niedrigen Wachsalkoholen (z. B. Cetylalkohol) wahrscheinlich. Löst sich das Unverseifbare in der Hitze, fällt aber in der Kälte das Umsetzungsprodukt aus, dann sind Sterine oder hochschmelzende aliphatische Alkohole (z. B. Myricylalkohol) anwesend. Bleibt bei der Behandlung ein Teil des Unverseifbaren ungelöst, dann liegen größere Mengen Kohlenwasserstoffe vor (Ceresin, Paraffin, Mineralöl). Wenn dabei die auf der Flüssigkeit schwimmende Schicht beim Erkalten erstarrt, dann handelt es sich um Ceresin oder Paraffin, andernfalls um Mineralöl. Dieses Verfahren gibt wertvolle Anhaltspunkte für die Zusammensetzung des Unverseifbaren. Zum sicheren Nachweis der Mineralöle wird die Methode von J. Grossfeld[2] empfohlen.

L. Acker.

Zur Bestimmung der gesättigten Fettsäuren in Fetten hat J. Fitelson[3] ein neues Verfahren ausgearbeitet, bei dem nach Verseifung der Fette die ungesättigten Fettsäuren mit Perameisensäure zu Oxysäuren, Formoxysäuren und öligen sauren Produkten oxydiert werden, die sich teils durch Waschen mit wäßrigem Alkohol, teils durch Adsorption an Kieselsäure entfernen lassen.

Perameisensäurelösung. Ein Gemisch aus 100 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd und 100 ml 98—100%iger Ameisensäure wird nach und nach bei höchstens 40° C mit 400 ml Essigsäureanhydrid vermischt. Nach 1 Std ist das Reagens gebrauchsfertig.

Verseifung. 10 g Fett werden mit 30 ml 95%igem Alkohol und 6 ml 50%iger Kalilauge verseift. Wie üblich werden nach dem Verdünnen mit Wasser, Ansäuern mit Schwefelsäure, Extrahieren mit Petroläther, Waschen, Abdampfen und Trocknen bei 100° C (falls Laurinsäure oder niedriger molekulare gesättigte Fettsäuren zugegen sind, bei höchstens 80° C) die Fettsäuren isoliert.

Oxydation und Auswaschen der Oxydationsprodukte. 2,5 g des Fettsäuregemisches werden bei einer Jodzahl bis 150 mit 25 ml, darüber mit 40 ml Perameisensäurelösung erwärmt und bis zur Auflösung auf 40—50° C, dann noch 30 min auf 70° C gehalten. Nach dem Abkühlen auf 35° C führt man in einen Scheidetrichter mit 300 ml Wasser über, spült mit 15 ml 95%igem Alkohol und mit 150 ml Petroläther (Kp 35—60° C) nach und schüttelt kräftig durch. Nach dem Trennen (10 min) läßt man die wäßrige Schicht noch einen zweiten und dritten Scheidetrichter mit je

[1] Pharmaz. Zentralhalle **89**, 302 (1950).

[2] Z. Unters. Lebensmitt. **72**, 422 (1936).

[3] J. Amer. Oil Chem. Soc. **27**, 1 (1950); ausführlich referiert von J. Baltes in Fette und Seifen **52**, 347 (1950).

100 ml Petroläther passieren und verwirft sie dann. Den Petroläther mit zurückgebliebenen Zwischenschichten von öligem und halbfestem Material im ersten Trichter schüttelt man vorsichtig (Emulsionsbildung) mit 50 ml 55%igem Alkohol durch, überführt diesen in den zweiten Trichter, verdünnt dort mit 50 ml Wasser und 50 ml salzsaurer Kochsalzlösung (5 ml konzentrierte Salzsäure mit Wasser auf 100 ml verdünnt und mit NaCl gesättigt), schüttelt und läßt die wäßrig-alkoholische Mischung auch den dritten Trichter durchlaufen. Das Auswaschen mit 50 ml 55%igem Alkohol usw. ist so oft zu wiederholen, bis alles im Petroläther nicht Gelöste entfernt ist (meist genügen zwei Extraktionsreihen). Die Fettsäuren im ersten Scheidetrichter verwandelt man noch einmal vorübergehend in Seifen, indem man mit 25 ml 95%igem Alkohol und 1,5 ml 50%iger Kalilauge durchmischt. Nach 15 min werden nach Verdünnen mit 300 ml Wasser die Fettsäuren mit 5 ml konzentrierter Salzsäure in 20 ml Wasser wieder freigesetzt. Die wäßrige Schicht passiert wie vorher alle 3 Scheidetrichter. Eine weitere Extraktion ungelöster Stoffe mit 50 ml 55%igem Alkohol usw. schließt sich an. Zum Schluß wäscht man durchlaufend alle Petrolätherschichten 2mal mit je 50 ml Wasser, schüttelt mit 0,5 g Cellulosepulver, filtriert unter Nachwaschen mit Petroläther durch eine Cellulosepulverschicht, verdampft den Petroläther aus den vereinigten Filtraten und löst den Fettsäurerückstand in 10 ml Methylenchlorid.

Chromatographie. Die Fettsäurelösung saugt man langsam durch eine Kieselsäuresäule (Herstellung vgl. Orig.-Arbeit[1]) und wäscht zunächst 3mal mit je 5 ml, dann schnell (5—8 ml pro Minute) mit 400 ml Methylenchlorid nach. An der Farbänderung des Methylorange in der Kieselsäure erkennt man die vollständige Elution der gesättigten Fettsäuren. Aus dem Filtrat verdampft man das Lösungsmittel, trocknet und wägt den Rückstand. Er enthält außer den gesättigten Fettsäuren etwa 0,3% Unverseifbares und nur noch 0,1% ungesättigte Säuren. — Zeitbedarf insgesamt rund 6 Std. Die Werte sind genau und gut reproduzierbar. F. Neumann.

Die Verseifungszahl und die Reichert-Meissl-Zahl von Fetten kann man nach K. Täufel und I. Jacob[1] mit nur einer Einwaage bestimmen, indem man nach der üblichen Bestimmung der Verseifungszahl aus der titrierten Seifenlösung den Alkohol auf dem siedenden Wasserbad verdampft, den Seifenrückstand mit 90 ml ausgekochtem etwa 90° warmen Wasser in den Reichert-Meissl-Destillierkolben überführt, mit 50 ml 2,5 Vol%iger Schwefelsäure ansäuert und nach Zugabe von Bimsstein wie üblich destilliert. Vom Titrationswert subtrahiert man den Blindwert für die flüchtige Säure aus den 50 ml der zur Verseifung angewandten alkoholischen Kalilauge und berechnet danach die Reichert-Meissl-Zahl. Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung zwischen den nach der bisher üblichen und den nach der neuen kombinierten Methode gefundenen Werten.

F. Neumann.

Über die Jodzahl und die Rhodanzahl des Wollfettes stellte W. Gänsle[2] Untersuchungen an. Die Jodzahl zeigt nicht unerhebliche Schwankungen, wobei die Frage offen bleibt, ob infolge der chemischen Zusammensetzung des Wollfettes neben normaler Halogen-Addition Substitutionen, gegebenenfalls auch Aufspaltungen von Brückenbildungen eine Rolle spielen oder eine selektive bzw. partielle Jodaddition vorliegt. Jodüberschuß erhöht die Jodzahl, was durch Analysenergebnisse belegt wird (wichtig wegen der Jodzahlgrenzen einiger Arzneibücher). Die Differenzen werden in der Literatur teils auf die Natur des verwandten Lösungsmittels, teils auf das Vorhandensein des Lanosterins zurückgeführt. Verfasser zeigt in einer Übersicht, daß keine Jodzahldifferenzen auftreten, wenn man jeweils

[1] Fette und Seifen **52**, 10 (1950).

[2] Fette u. Seif. **52**, 164 (1950).

gleichbleibende Wollfett-Einwaagen und Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform als Lösungsmittel nimmt (Methode Hanuš). Er schlägt zur Beseitigung der Schwierigkeiten bei der Jodzahlbestimmung im Wollfett vor, entweder eine Methode anzuwenden, die nur reine Additionswerte liefert, wie die allerdings umständliche Hüblsche Methode, oder bei den Methoden Hanuš, Wijs usw. genaue Arbeitsbedingungen festzulegen, wodurch übereinstimmende Werte erzielt werden, wenn auch keine absoluten, sondern nur konventionelle. Die Jodzahl ist also wenig geeignet als Kennzahl. Dagegen ergibt die Rhodanzahl nach H. P. Kaufmann sehr gut übereinstimmende Werte, welche unabhängig vom Rhodanüberschuß sind (durch Analysenergebnisse belegt). Gegenüber den Jodzahlwerten fallen die Rhodanzahlen erheblich niedriger aus; sie sind zur Prüfung von Wollfett geeigneter als die Jodzahlen. A. Grohmann.

Die Bestimmung von rotenoiden Stoffen in Petroleumsprühmitteln nach H. Jakobs[1] geht auf die Methode von Th. M. Meyer[2] zurück, die die Farbreaktion von Derrisextrakten mit konz., nitrithaltiger Schwefelsäure auswertet. F. A. Gunther[3] hatte sich dann der Chromatographie zur Abtrennung der wirksamen Stoffe aus der Petroleumlösung bedient. In Weiterentwicklung dieses Verfahrens gibt Verfasser folgende Vorschrift:

Aus einer Mischung von MgO (p. a. Merck) und feinem Sand (im Verhältnis 1:3) wird eine Säule mit den Abmessungen 20×110 mm bereitet. 10 ml der zu untersuchenden Lösung werden durch diese Säule gesaugt, worauf mit 70 ml Petroläther (Kp. 40—60°) entwickelt wird. Zur Elution werden 70 ml Chloroform verwendet. Die Chloroformlösung wird stark eingeengt und mit 10 ml Aceton in einen 25 ml-Meßkolben gespült. Die Lösung wird darin bis auf etwa 1 ml eingedampft. Nun wird mit dest. Wasser zur Marke aufgefüllt. 0,2 ml dieser Lösung werden in ein Reagensgläschen übergeführt und durch Eintauchen in ein siedendes Wasserbad zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit 5 ml konz. Schwefelsäure versetzt, die 100 mg $NaNO_2$ im Liter enthält. Die nach ½ Std entwickelte Färbung wird im Stufenphotometer unter Verwendung des Filters S 53 gemessen. Die Berechnung setzt die Aufstellung einer Eichkurve an Petroleumlösungen bekannter Zusammensetzung voraus.

Bei Verwendung von Petroleum zur Extraktion von Derrispulver scheinen Bestandteile des Petroleums mit den Rotenoiden zu reagieren, da in den Beleguntersuchungen nicht alle Rotenoide wiedergefunden wurden. Bessere Werte wurden erhalten, wenn das Extraktionsmittel vorher mit extrahiertem Derrispulver behandelt worden war, wodurch diese Stoffe entweder entfernt wurden oder ihre Reaktionsfähigkeit verloren. L. Acker.

Bei der K. Fischer-Titration von Wasser in pflanzlichen Drogen macht nach N. A. Hulme und A. Osol[4] die visuelle Feststellung des Endpunktes wegen der Eigenfarbe des Reagenses einige Schwierigkeiten. Sie titrieren daher potentiometrisch, wobei sie einen Überschuß an Reagens anwenden, der mit einer Methanol-Wassermischung (4 g Wasser + 1000 ml Methanol) zurücktitriert wird.

Sie verwenden zwei 25 ml Büretten, die unmittelbar an die Standflasche angeschlossen sind und deren Auslauf in die Titrationszelle mündet. Das Titrationsgefäß ist mit einer Gummikappe verschlossen, durch die noch die Elektroden geführt sind. Zum Rühren dient ein magnetisches Rührwerk. Titrationszelle und Rührer werden mit dem Reagens abgespült. Es wird so viel Methanol zugegeben, bis die

[1] Chem. Weekbl. **45**, 820 (1949).
[2] Rec. trav. chim. Pays-Bas **55**, 954 (1936) und **66**, 312 (1947).
[3] J. Econ. Entomol. **35**, 458 (1942).
[4] J. Amer. pharmaceut. Associat. Scient. Ed. **39**, 471 (1950).

Elektroden etwa bedeckt sind (etwa 10 ml) und dann 5 ml KARL-FISCHER-Reagens[1] zugegeben. Nach mehreren Minuten, nach denen das Reagens mit der Feuchtigkeit des Methanols und der Zelle reagiert hat, wird mit Methanol-Wasser zurücktitriert. Jetzt werden 250 mg der feingepulverten Droge zugegeben und 10 ml des Reagenses zugefügt. Nach 10minütigem Rühren wird mit Methanol-Wasser zurücktitriert. Die Berechnung erfolgt mit dem Titer des Reagenses, der täglich gegen die Methanol-Wassermischung neu bestimmt werden muß. L. ACKER.

---

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Den Einfluß verschiedener hämolytischer Agenzien (Saponinpräparate) auf die Sauerstoff- und Kohlendioxydbestimmung im Blut nach D. D. VAN SLYKE und J. M. NEILL[2] untersuchten A. J. CUMMINS, J. K. CLARK, A. P. CROSLEY jun. und H. G. BARKER[3]. Sie finden, daß ohne Milchsäure, d. h. bei neutraler Reaktion mit dem Wechsel der Saponinsorte, bzw. bei Änderung der Saponinkonzentration verschiedene Werte für die Sauerstoffkapazität des Blutes gefunden werden, wie von A. HILLER, J. PLAZIN und D. D. VAN SLYKE[4] auch festgestellt war.

Dagegen werden die Ergebnisse von solchen Veränderungen des hämolytischen Agens nicht beeinflußt, wenn gleichzeitig Milchsäure hinzugesetzt wird, wie es bei der kombinierten Bestimmung des O_2- und CO_2-Gehaltes des Blutes üblich ist. K. GAEDE.

Bestimmung von Kohlenoxyd im Blut. MICHEL BONNEAU[5] behandelt die *spektrophotometrische Bestimmung von Kohlenoxyd in Blut.* Zu diesem Zweck werden die Absorptionsspektren reiner Lösungen von Oxyhämoglobin und von Kohlenoxydhämoglobin in wachsenden Schichtdicken aufgenommen. Hierzu dienen die Küvetten des Pulfrich-Photometers mit den Schichtdicken 1, 2, 5, 10, 20, 30 und 50 mm. Werden nun gleichzeitig Kohlenoxydhämoglobin- und Oxyhämoglobinlösungen in den Strahlengang gebracht, so ergibt sich eine Überlagerung beider Absorptionsspektren, so wie sie auch vorkommen, wenn Blut nur einen geringen Kohlenoxydgehalt aufweist. Auf diese Weise werden mit Hilfe synthetisierter Proben bestimmter Konzentration Eichaufnahmen hergestellt, die mit einem Registrierphotometer ausgemessen werden. Ein Vergleich von Registrieraufnahmen der zu untersuchenden Blutproben mit denen der Eichsubstanzen liefert die gesuchten Analysenwerte. J. VAN CALKER.

H. ROSSMANN[6] setzt das Kohlenoxyd mittels saurer Eisen(III)-cyanidlösung frei und bestimmt es auf Grund seiner *Ultrarotabsorption.*

Ausführung: Je nach der zu erwartenden Konzentration an CO-Hb werden in einer VAN SLYKE-Apparatur — ohne die, manometrischen Messungen dienenden Einrichtungen — 1 bis 5 ml Oxalatblut unter Verwendung der von SENDROY und LIU[7] angegebenen sauren Kaliumferricyanidlösung entgast. Wie aus dem Schema (Abb. 1) ersichtlich, ist ein zweites Vorratsgefäß (*C*) angeblasen, das 5—10 ml gesättigte NaCl-Lösung enthält. Über dieser Lösung werden die nach Beendigung der Extraktion freigesetzten Gase in die Gassammelröhre (*G*) gespült.

---

[1] Vgl. diese Z. **105**, 287 (1935).
[2] J. of biol. Chem. **61**, 523 (1924); vgl. diese Z. **75**, 46 (1928).
[3] J. Labor. a. clin. Med. **35**, 164 (1950).
[4] J. of biol. Chem. **176**, 1431 (1948).
[5] Ann. pharmac. franç. **8**, 418 (1950).
[6] Klin. Wschr. **1950**, 280.
[7] J. of biol. Chem. **89**, 133 (1930).

Diese Anordnung verhindert das Austreten von Quecksilber. Die Gassammelröhre (500 ml) enthält CO-freien Stickstoff in leichtem Unterdruck. Nach Auffangen der Blutgase und Herstellung des atmosphärischen Druckausgleiches mit N_2 wird das Gasgemisch über konz. NaCl-Lösung aus der Sammelröhre in die Analysenkammer der Meßapparatur getrieben, wobei ein U-Rohr mit P_2O_5 vorgelegt wird.

Als *Meßapparatur* dient der im Physikalisch-techn. Laboratorium der Bad. Anilin- und Sodafabrik entwickelte Ultrarotabsorptionsschreiber („Uras", s. Abb. 2).

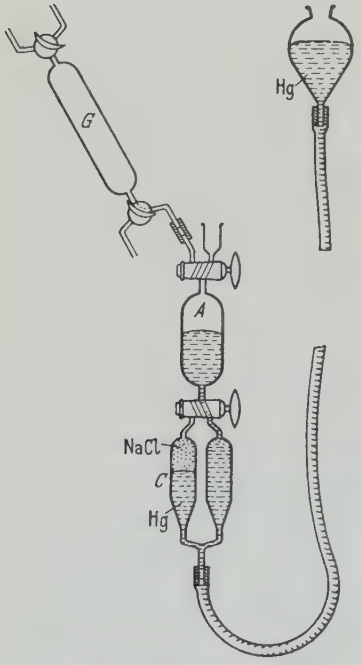


Abb. 1. Apparat zur Freisetzung von CO aus Blut.

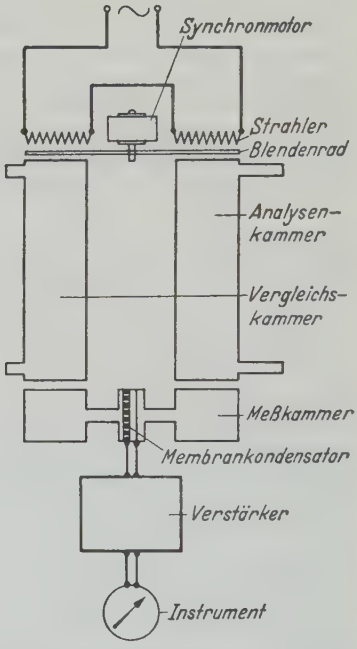


Abb. 2. Ultrarotabsorbtionsschreiber „Uras".

Zwei hintereinander geschaltete Glühwendel sind als Quelle der UR.-Strahlung vorgesehen. Der durch eine rotierende Blende periodisch unterbrochene Strahlengang verläuft durch die Analysenkammer und eine danebenliegende, luftgefüllte Vergleichskammer in die beiden mit CO gefüllten Meßkammern, die über einen Membrankondensator, welcher auf die zwischen den Kammern bestehende Druckdifferenz anspricht, verbunden sind. Je nach dem Gehalt an absorbierendem Gas wird die durch die Analysenkammer fallende Strahlung geschwächt, so daß die periodisch erfolgende Erwärmung und Ausdehnung des Gases in der dahinterliegenden Meßkammer geringer wird. Die periodisch erzeugten Druckdifferenzen erzeugen am Membrankondensator Kapazitätsänderungen, die in Spannungsänderungen umgesetzt werden und nach Verstärkung am gedämpften Millivoltmeter gemessen werden. Die Empfindlichkeit der Messung ist abhängig von der Länge der Analysenkammer und der an den Membrankondensator angelegten Gleichspannung. Man kann bei einem Meßbereich von 0 bis 0,05 Vol% CO noch Druckdifferenzen von 0,0005 Vol% exakt messen.

Der CO-Gehalt des untersuchten Gases ist entsprechend der abgelesenen Spannung aus einer Eichkurve zu entnehmen. Hieraus läßt sich der Blutkohlensäuregehalt errechnen.

Zur Ermittlung der Carboxyhämoglobinkonzentration wird eine zweite, gleichzeitig entnommene Blutprobe von etwa 2 ml in einer 100 ml-Glasschliffflasche auf dem Flaschenroller 20 min lang unter wasserdampfgesättigten Reinkohlenoxyd um die Längsachse rotiert und dann 1 ml dieses Blutes in gleicher Weise untersucht. Nach Abzug des physikalisch gelösten Kohlenoxydes erhält man den Wert für 100%ige Sättigung, zu der der unmittelbar erhaltene Wert in Relation zu bringen ist.

Die Einrichtung ist außer zur CO-Bestimmung im Blut auch zur Bestimmung des Hämoglobin- und Methämoglobin (nach der CO-Methode) zu verwenden.

K. Gaede.

G. Hüfner[1] benutzt zur spektrophotometrischen Bestimmung von Kohlenoxyd in Blut erstmalig das folgende Prinzip. Wenn in einer Mischung von 2 Pigmenten der Quotient D_1/D_2 (D_1 entspricht der optischen Dichte bei Wellenlänge I und D_2 derjenigen bei Wellenlänge II) des einen Pigments = A und der entsprechende Quotient für das andere Pigment = B ist, dann liegt der Quotient einer Mischung der beiden Pigmente zwischen A und B. Während G. Hüfner die Wellenlänge 541 und 560 mμ verwendet und dabei als Quotient D_{541}/D_{560} für reines Kohlenmonoxydhämoglobin 1,10 und für reines Oxyhämoglobin 1,58 angibt, schlagen N. C. Klendshoj, M. Feldstein und Alice L. Sprague[2] in einer neueren Arbeit als günstigere Wellenlängen 555 und 480 vor. Der Quotient D_{555}/D_{444} für reduziertes Oxyhämoglobin ist dann $3{,}15 \pm 0{,}05$, der für „reduziertes" Kohlenmonoxydhämoglobin $1{,}94 \pm 0{,}05$.

Zur Bestimmung des Quotienten D_{555}/D_{480} für Kohlenmonoxydhämoglobin und reduziertes Hämoglobin werden 5 ml von mit Oxalsäure behandeltem, kohlenmonoxydfreiem Blut in einen 250 ml Scheidetrichter gegeben, die Luft wird durch reinen Sauerstoff verdrängt und das Hämoglobin durch ½stündiges Rotieren mit Sauerstoff behandelt. Eine zweite 5 ml-Probe wird auf analoge Weise mit Kohlenmonoxyd behandelt. Je 1 ml der so erhaltenen Oxyhämoglobin- und Kohlenmonoxydhämoglobinproben wird mit 0,4%igem Ammoniak zu 100 ml verdünnt und auf folgende Weise gemessen: 3 ml werden in einem Reagensglas mit etwa 10 mg reinem Natriumhydrosulfit versetzt, durch 10maliges Umschwenken damit gemischt und die optische Dichte bei 555 und 480 mμ gegen 0,4%iges Ammoniak im Beckmann-DU-Quarzspektrophotometer in 1 cm-Quarzküvetten photometriert.

Als Endergebnis ihrer Untersuchungen bringen die Verfasser eine Kurve, aus welcher der Prozentgehalt an Kohlenmonoxydhämoglobin aus den Quotienten D_{555}/D_{480} abgelesen werden kann.

A. Eichler.

Die Bestimmung kleiner Stickstoff-Mengen in serologischen Niederschlägen und anderem biologischen Material führen F. Lanni, M. L. Dillon und J. W. Beard[3] mit Hilfe des Nesslerschen Reagenses mit gleicher Genauigkeit aus wie D. Pressman[4] sowie M. Heidelberger und C. F. C. Macpherson[5], die hierzu das Phenolreagens von O. Folin und V. Ciocaltéu[6] verwendet hatten.

[1] Arch. f. Anat., Physiol. Abt. **39**, 63 (1900).
[2] J. of biol. Chem. **183**, 297 (1950).
[3] Proc. Soc. exper. Biol. a. Med. **74**, 4 (1950).
[4] Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. **15**, 357 (1943).
[5] Science (Lancaster, Pa.) **97**, 405 (1943); **98**, 63 (1943).
[6] J. of biol. Chem. **73**, 627 (1927).

Die wesentlichste Neuerung besteht darin, daß der betreffende Niederschlag im gleichen Reagensglas hergestellt, gewaschen, aufgeschlossen und neßlerisiert wird. Dadurch vermeidet man Übertragungsfehler und spart Zeit.

Die in Pyrex-Reagensgläsern (100×13 mm) erzeugten Niederschläge werden nach Routine-Methoden gewaschen[1] und wie folgt behandelt: 0,16 ml verdünnte H_2SO_4 (1 Vol. konz. Säure von D. 1,84 + 1,2 Vol. destilliertes Wasser) werden der Proteinsubstanz zugesetzt und die Reagensgläser über einer Heizplatte so erhitzt, daß die Säure an der Hälfte der Wandung kondensiert und zurückläuft. 42 solche Röhren lassen sich auf einem passenden Gestell mit durchlöcherten Platten derart erhitzen. Nach 1 Std kühlt man 4 bis 5 min ab und fügt 1 Tropfen 30%iges Wasserstoffperoxyd jeder Aufschlußflüssigkeit zu. Man erhitzt weitere 5 min, kühlt ab und wiederholt die H_2O_2-Behandlung. Schließlich erhitzt man 10 bis 15 min. Die letzten Spuren des an kühleren Röhrenteilen kondensierten Wassers entfernt man mit kleiner Flamme. Dann kühlt man auf Raumtemperatur ab. Aus einer Bürette gibt man in jede Röhre 5,0 ml Wasser, vermischt mit Glasstäbchen, die man in den Röhren beläßt, und versetzt rasch aus einer Pipette mit 2,0 ml Nessler-Reagens[2], in dem zweckmäßig die 30 g Hg und 22,5 g Jod durch 40,3 g HgJ_2 ersetzt werden, vermischt und überträgt die neßlerisierte Flüssigkeit in die Colorimeterröhre. Man mißt binnen 60 sec. Leerversuche unternimmt man mit einer $(NH_4)_2SO_4$-Lösung, die im Liter 1,4 ml konzentrierte H_2SO_4 enthält und 5 bis 80 μg N/ml entspricht. Man fügt von dieser Lösung 1,00 ml zu 4,00 ml Wasser. Die Eichkurve verläuft praktisch linear. Die Menge der zu analysierenden Niederschläge soll vorzugsweise 15 bis 60 μg N entsprechen. H. Freytag.

Für die Bestimmung des eiweißgebundenen Jods und die klinische Auswertung wird von A. C. Connor, G. M. Curtis und R. E. Swenson[3] eine vereinfachte Methode angegeben. Sie haben zu diesem Zwecke einen besonderen Apparat konstruiert, in welchem das Eiweißjod durch Oxydation direkt in freies Jod verwandelt wird, das in einer Vorlage, die gleichzeitig als Colorimetertrog dient, aufgefangen wird. Das Serum wird nach Somogyi enteiweißt, der Eiweißniederschlag einmal mit Wasser gewaschen und dann mit Chromschwefelsäure oxydiert. Fällung, Zentrifugieren, Auswaschen und Oxydation finden in demselben Gefäß, welches an die Destillationsapparatur angeschlossen werden kann, statt. Die Destillation ist nach 10 min beendet. Man setzt zum Destillat Cer(IV)-sulfat und arsenige Säure und kann aus der Geschwindigkeit, mit welcher das Cer(IV)-Salz reduziert wird, auf den Jodgehalt zurückschließen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dem Jodgehalt direkt proportional. Als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit dient das Verschwinden der gelben Cer(IV)-Farbe. Die Methode hat sich bei über 800 Analysen bewährt.

Das Bestimmungsverfahren geht auf einen Vorschlag von A. L. Chaney[4] zurück. Dieser beschreibt in einer neuen Veröffentlichung[5] ein selbstregistrierendes Colorimeter, das die Durchführung der kinetischen Messungen sehr vereinfacht und außerdem die Genauigkeit und Empfindlichkeit der Methode erhöht. Der Einfluß der anderen Halogene und von Jodat auf den Reaktionsablauf wird studiert. Cyanid, Jodat und Rhodanid täuschen einen zu hohen Jodgehalt

[1] Kabat, E. A., u. M. M. Mayer: Experimental Immunochmistry, Charles C. Thomas, Springfield, Ill. 1948.

[2] Nach Koch, F. C., u. T. L. Mcmeekin: J. Amer. chem. Soc. **46**, 2066 (1924); vgl. diese Z. **66**, 470 (1925).

[3] J. clin. Endocrin. **9**, 1185 (1949).

[4] Ind. Eing. Chem. Anal. Edit. **12**, 179 (1940).

[5] Analytic. Chemistrie **22**, 939 (1950).

vor. Andere reduzierende Ionen, wie Oxalat, Sulfit oder Hydrazin vermindern zwar die Cer(IV)-Konzentration, haben aber keinen wesentlichen Einfluß. Mit steigender Säurekonzentration bis 3,2 n ergibt sich eine Zunahme des scheinbaren Jodwertes um 48% gegenüber dem wahren Wert, der bei 0,5 n Schwefelsäure gemessen wurde. Natrium-Ionen vermindern die Ausbeute an Jod.

K. Hinsberg.

Eine Methode zur Bestimmung von Phenol in biologischen Flüssigkeiten und anderen Eiweißlösungen mit Hilfe einer Dampfdestillation ist von P. E. Portner[1] entwickelt worden. Im Destillat wird das Phenol nach der maßanalytischen Bromat-Bromidmethode bestimmt. Die verwendete Schliffapparatur zeigt Abb. 1. In *B* wird der Dampf entwickelt und zu Beginn des Arbeitsganges bei geschlossenen Hähnen *A* und *C* während 5 bis 10 min durch die Apparatur getrieben. Dann werden die Hähne *A* und *C* geöffnet. Eine genau abgemessene Probe, gewöhnlich 1,0 ml, die zwischen 0,25 und 0,50% Phenol enthält, wird durch den Trichter bei *C* eingeführt und mit 2 ml 85%iger NaCl-Lösung nachgespült, um die Koagulation anhaftender Proteinlösung in der inneren Röhre zu verhindern. Dann werden 2 ml 12%ige Kieselwolframsäure und 2 ml 33 Vol.%ige H_2SO_4 zugefügt. Der Hahn bei *C* wird dann geschlossen, ebenso der bei *A*, sobald aus ihm Dampf entweicht.

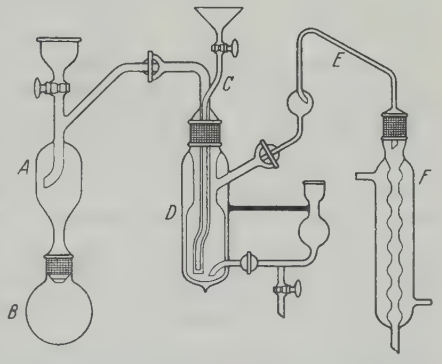


Abb. 1.
Apparat zur Bestimmung von Phenol nach Portner.

Dann beginnt die Destillation. Das Destillat wird in einem 250 ml Erlenmeyer mit Glasstopfen gesammelt. Man destilliert 15 min lang vom Übergang der ersten Tropfen an gerechnet. Es müssen etwa 40 bis 50 ml Destillat übergehen. Am Ende der Destillation werden die Hähne *A* und *C* sofort geöffnet, um ein Zurückfließen des Rückstandes in *D* nach *B* und ein Verstopfen des Einleitungsrohres *C* zu verhindern. Der Rückstand wird durch den Siphon in *D* abgelassen und dann das Gefäß *D* mehrere Male mit aqua dest. ausgespült. Erst nach 4 bis 5 Reihenbestimmungen braucht man die Silicatfällung zu entfernen. Jeden Tag einmal muß das Destillationsgefäß gründlich gereinigt werden. Das Destillat wird mit dem eigenen Volumen, gewöhnlich 50 ml, 0,01 n Kaliumbromatlösung (die 1 g K Br/l enthält) und 10 ml 1 : 1 verdünnter Salzsäure (1 + 1) versetzt. Dann wird der Kolben fest verschlossen und gut durch geschüttelt. Nach 10minütigem Stehen bestimmt unter den Bromatüberschuß jodometrisch.

Zu Extrakten, die Natriumformaldehydsulfoxylat (Formopon) enthalten, muß man neutrales Bleiacetat zufügen, weil das Formopon sich sonst bei der Destillation zersetzt und störendes H_2S bildet. In diesem Falle setzt man der Probe 2 ml 10%ige neutrale Bleiacetatlösung zu und destilliert dann. Ein Zusatz von Schwefel- und Kieselwolframsäure kann hierbei unterbleiben. Durch diese Methode können Phenolmengen bis zu 20 mg quantitativ bestimmt werden. Bei größeren Mengen ist es praktisch, 25 ml Wasser in den Erlenmeyer zu füllen und da hinein zu

[1] Analytic. Chemistry **22**, 570 (1950).

destillieren, um einen Phenolverlust durch Verdampfung zu Beginn der Destillation zu verhindern.

In Zusatzversuchen bei Blut, Plasma, Serum, bakteriellen Toxinfiltraten, Leberextrakt usw. wurden 98,6 bis 101,6% des Phenols wiedergefunden.

K. H. Lichtenberger.

Für die Alloxanbestimmung im Blut und in Geweben schlägt N. Siliprandi[1] ein Verfahren vor, das ebenso wie die bisher bekannt gewordenen Nachweisverfahren auf der Kondensation mit o-Phenylendiamin beruht. Das entstandene Alloxazin eignet sich wegen seiner starken Grünfluorescenz zur fluorometrischen Bestimmung. Nach sorgfältiger Überprüfung aller Bedingungen kommt der Verfasser zu folgender Arbeitsvorschrift: 1 ml Oxalatblut wird mit einer 0,2%igen Lösung von o-Phenylendiamin in reinem, fluorescenzfreiem Glycerin im Verhältnis 4 : 1 zu der zu erwartenden Alloxanmenge versetzt. Darauf werden sofort 1 ml Acetatpuffer (Mischung gleicher Teile einer Lösung von 2,45 g Essigsäure in 1 l Wasser und einer solchen von 0,64 g Natriumacetat in 1 l Wasser), 0,3 ml einer 0,1 n Natronlauge und 4 ml Zinksulfatlösung (45 g Zinksulfat und 100 ml Wasser; 5 ml dieser Lösung werden vor Gebrauch auf 100 ml verdünnt) hinzugegeben. Nach Mischen filtriert man durch ein mit physiolog. NaCl-Lösung angefeuchtetes Filter. An dem Filtrat wird die prozentuale Fluorenscenzintensität gegen einen Fluorescein-Standard (100 ml einer wäßrigen 0,0025%igen Lösung von Fluorescein und 1,78 ml 0,1 n Natronlauge) gemessen. Nach Abzug des Blindwertes erhält man aus einer Eichkurve den Gehalt an Alloxan.

Organgewebe (etwa 1,5 g) werden sofort nach Tötung des Tieres im Mörser mit 0,002 n Schwefelsäure zum Brei verrieben. Nach dem Zentrifugieren werden 2 ml der überstehenden Flüssigkeit wie oben zur Bestimmung verwendet. K. Gaede.

Urethan im Blut bestimmen N. K. Schaffer, F. N. Le Baron und B. S. Walker[2] nach hydrolytischer Abspaltung von Alkohol durch dessen Oxydation mit Bichromat und colorimetrische Auswertung; sie erzielen dadurch größere Genauigkeit bei niedrigen Gehalten als mit der Jodtitration.

1 Volumteil mit Oxalat behandeltes Blut wird mit der doppelten Menge Wasser ein paar Minuten lang geschüttelt, je ein Teil 10%iger Natriumwolframatlösung und ein Teil 0,67 n Schwefelsäure werden eingerührt, nach 5 min wird zentrifugiert und die überstehende Flüssigkeit abfiltriert. Zur Verseifung und Destillation benützt man eine Glasapparatur, die aus einem 125 ml Kolben, einem 40 cm langen Luftkühler und einer 20 cm langen senkrecht absteigenden Röhre besteht, die in einem Belüftungsansatz endet, mit dem sie in einen 25 ml-Meßzylinder eintaucht, der eine eisgekühlte Mischung von 1 ml 0,3%iger Kaliumbichromatlösung und 3 ml Schwefelsäure (3 Teile konz. Säure und 1 Teil Wasser) enthält. 16 ml Filtrat von der Wolframsäurebehandlung werden im Destillationskolben mit 4 ml 50%iger Natronlauge vermischt und zunächst auf siedendem Wasserbad 15 min lang verseift. Dann entfernt man das Wasserbad und destilliert mit Mikrobrenner etwa 8,5 ml ab, wobei ein Zurücksaugen der Bichromatlösung vermieden werden muß. Man trennt am Schluß durch Senken der eisgekühlten Vorlage, spült die Ablaufröhre mit wenig Wasser ab und ergänzt im Meßzylinder auf 13 ml. Man schüttelt gut durch und läßt den zugestopften Meßzylinder bei 85° eine Std lang stehen. Nach dem Abkühlen mißt man im Colorimeter mit Filter für 440 mμ unter Abzug des analog gewonnenen Blindwertes und wertet nach Standardkurve aus bekannten Urethangehalten aus. Das Verfahren läßt sich auch für die direkte Alkoholbestimmung im Blut verwenden. H. Zellner.

[1] Arch. di Sci. biol. **32**, 431 (1949).

[2] Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **70**, 420 (1949).

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

Über den qualitativen Nachweis von Germanium mittels Tannin.

Von
G. Brauer und H. Renner.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 15. Mai 1951.)

Die bisher meist angewandte Methode zum Nachweis von Germanium bestand darin, das Element als Tetrachlorid (Sdp. 83 °C) durch Destillation von den Begleitstoffen zu trennen, und es danach durch Fällung mit Schwefelwasserstoff als weißes Germaniumsulfid zu identifizieren. Der damit verbundene verhältnismäßig große Zeitaufwand, sowie die Unsicherheit, die mit dem etwas umständlichen Destillationsverfahren leicht verknüpft sein kann, wenn dieses nicht in besonders geübten und erfahrenen Händen liegt, waren die Gründe, nach einem Verfahren zu suchen, das für den praktischen Laboratoriumsgebrauch besser geeignet war. Als solches bot sich durch ihre besonders einfache Ausführungsform im Reagensglas die Fällung mittels Tannin an. Zwar sind auch andere recht spezifische und hochempfindliche qualitative Nachweisreaktionen für Germanium beschrieben worden (so z. B. mittels Chinalizarin[1], Phenylfluoron[2], Selenwasserstoff[3], als Molybdatogermaniumsäure $H_8(Ge(Mo_2O_7)_6)$[4], deren Rb-Salz[5], oder deren Benzidinkomplex[6], mikroskopisch als Natriumfluorogermanat Na_2GeF_6[7]). Alle diese Möglichkeiten schienen jedoch hinsichtlich der sicheren Beurteilung über den Ausfall der Prüfung, der leichten Beschaffbarkeit und Handhabung des Reagenses und hinsichtlich einer für praktische Zwecke günstig liegenden Empfindlichkeit der Fällung mittels Tannin unterlegen zu sein. In der quantitativen Analyse war diese Niederschlagsbildung schon früher zur gravimetrischen Bestimmung von Germanium und auch zu seiner Trennung von einigen anderen Elementen angewandt worden[8–11], doch war eine systematische Untersuchung noch nicht durchgeführt, um solche Bedingungen aufzusuchen, unter denen Germanium möglichst spezifisch nachgewiesen werden kann. Ebenso war die Empfindlichkeit der Reaktion nicht bekannt. Die vorliegende Untersuchung wurde der Bearbeitung dieser Fragen gewidmet.

I. Untersuchung der günstigsten Fällungsbedingungen kleinster Mengen von Germanium.

Bei allen im Folgenden beschriebenen Versuchen wurde, wenn nicht anders erwähnt, eine 2,5%ige wäßrige Tanninlösung als Fällungsreagens verwendet. Germanium wurde in Form einer rein wäßrigen Lösung des Dioxyds in die Reaktionen

eingeführt*. Ein ml dieser Lösung enthielt 1,11 mg GeO_2 oder 0,77 mg Ge, war also ziemlich genau 0,01 molar. Der Ge-Gehalt wurde bestimmt durch vorsichtiges Eindunsten von je 20 ml der Lösung in einer Platinschale und anschließendes Trocknen bei 200° C bis zur Gewichtskonstanz.

Sämtliche Untersuchungen wurden, soweit nicht ausdrücklich anders vermerkt, bei Zimmertemperatur ausgeführt.

Aus den Veröffentlichungen von Schoeller u. a.[12] ging hervor, daß die Bildung des Germanium-Tannin-Komplexes von der Anwesenheit eines Elektrolyten abhängig ist. Die Nachprüfung ergab auch tatsächlich, daß keine Fällung eintrat, wenn ausschließlich GeO_2-Lösung und Tanninlösung ohne weitere Zusätze zusammengegeben wurden. Die Ausflockung eines bräunlichweißen Niederschlags setzte aber sofort ein, sowie HCl, KBr oder NH_4Cl zugegeben wurde. Zur Feststellung, wieviel Elektrolyt überhaupt nötig ist, um die vollständige Ausfällung einer bestimmten Menge Germanium als Tanninkomplex zu gewährleisten, dienten die in den beiden folgenden Absätzen beschriebenen Versuche, in denen einmal NH_4Cl, das andere Mal HCl als Flockungszusatz verwendet wurde.

In 10 Reagensgläsern wurden jeweils 0,5 ml der GeO_2-Lösung und wechselnde Mengen (vergl. Tab. 1 und Abb. 1) viermolarer NH_4Cl-Lösung zugesetzt; danach wurde tüchtig umgeschüttelt. In dem Fällungsgefäß 4 entstand erst über Nacht eine schwache Trübung, in allen anderen trat die Ausflockung nach wenigen Sekunden ein. Nach Absetzen über Nacht wurden die Niederschläge in A 2-Porzellan-Filtertiegeln gesammelt, die vorher bei 110 °C getrocknet waren. Die Filtrate mußten zwecks vollständiger Klärung nochmals durch die Filter gegeben werden.

Tabelle 1. *Abhängigkeit der Fällung vom Elektrolytzusatz.*

Nr.	GeO_2-Lsg.	Tannin-Lsg.	Wasser	4 m NH_4Cl-Lsg.	Niederschlag
1	je 0,5 ml	je 3 ml	je 10 ml	0,2 ml	2,4 mg
2				0,4 ml	7,3 mg
3				0,5 ml	7,4 mg
4				1,0 ml	10,9 mg
5				2,0 ml	13,1 mg
7				4,0 ml	15,4 mg
8				5,0 ml	15,7 mg
9				8,0 ml	15,4 mg
10				10,0 ml	15,5 mg

Die Niederschläge wurden anschließend so lange mit Wasser ausgewaschen, bis mit Ag^+ kein Cl^- mehr angezeigt wurde. Allerdings trat, als die AgCl-Reaktion schon längst ausblieb, noch immer eine leichte Braunfärbung auf, vielleicht hervorgerufen durch geringste Reste von Tannin, wahrscheinlich aber durch eine Reduktionswirkung, die die unter Umständen merklich lösliche Ge-Tannin-Komplexverbindung auf Ag^+ ausübt. Die Tiegel wurden 2 Std lang bei 110 °C getrocknet und zur Bestimmung der Niederschlagsmenge gewogen.

* Ausgangsmaterial von Fa. Dr. W. Franke, Frankfurt M., Gärtnerweg 41.

Tab. 1 und Abb. 1 lassen eindeutig erkennen, daß eine Lösung von ungefähr 0,5 mg GeO_2 zumindest 1 molar, besser 2 molar an NH_4Cl sein muß, damit die vollständige Ausfällung des gesamten Ge gewährleistet ist. Das Verhältnis von Germanium zu Tannin im Niederschlag ergab sich als ungefähr 1 : 30.

Um zu beweisen, daß bei der eben beschriebenen Versuchsreihe weder zu wenig Tannin zugegen, noch Tannin durch den hohen NH_4Cl-Gehalt ausgesalzen war, wurden mit den ursprünglichen Filtraten, die getrennt vom Waschwasser aufgefangen worden waren, einige weitere Untersuchungen angestellt. Im Filtrat des Gefäßes 10 verursachte eine nochmalige Zugabe von 3 ml Tanninlösung auch während 24 Std keine weitere Fällung. Versetzen des Filtrates 9 mit 3 Spatelspitzen NH_4Cl brachte kein Tannin zum Aussalzen; gleichartig verhielt sich Filtrat 7, das ebenso behandelt und auf 0 °C abgekühlt worden war. Die sich selbst überlassenen Filtrate 2—5 trübten sich über Nacht ganz leicht, während bei 1, 7 und 8 diese Trübung erst nach 8 Tagen eintrat und bei 9 und 10 überhaupt nicht. Es ist zu vermuten, daß in den Filtraten 1—8, die nach 8 Tagen alle gleich stark getrübt waren, nur noch etwas kolloidal Gelöstes ausfiel, während in den Gläsern 9 und 10 wegen der ursprünglich schon hohen Elektrolytkonzentration auch diese Anteile sofort mit ausgefallen waren.

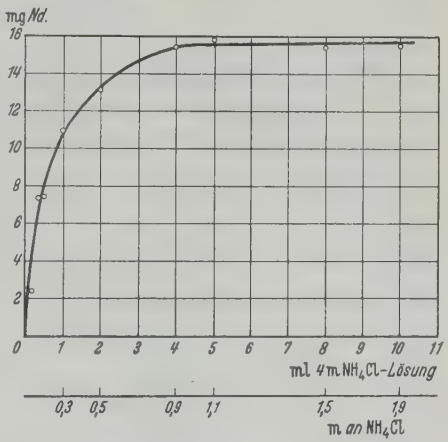


Abb. 1.
Abhängigkeit der Fällung vom Elektrolytzusatz.

Bei der Verwendung von *Salzsäure* als Elektrolyt an Stelle von NH_4Cl reproduzierte man im übrigen dieselben Fällungsbedingungen wie in Tab. 1 angegeben. Die Niederschläge wurden jedoch nicht abfiltriert, sondern 10 Tage stehen gelassen. Hiernach hatten sie sich so gleichmäßig abgesetzt, daß ihre Menge geschätzt werden konnte. Die Gläser 1—4 zeigten keine Trübung, die Gläser 5—8 zunehmende Ausflockung, die sich in 9 und 10 nicht mehr erhöhte. Das Ergebnis entspricht also dem vorigen: Wie bei NH_4Cl, so ist auch bei HCl für sicher vollständige Fällung eine Elektrolytkonzentration von der Molarität 2 erforderlich.

Weitere Versuche gaben über das Verhalten des Germanium-Tannin-Komplexes bei Temperaturänderung Aufschluß. So löste sich der in Gegenwart von HCl entstandene Niederschlag im Fällungsmedium beim Erhitzen auf, doch trat beim Abkühlen wieder Ausflockung ein. Wurde NH_4Cl an Stelle von HCl verwendet, so löste sich der Niederschlag in der Hitze nicht, sondern erst bei HCl-Zugabe. Auch hier kam die Fällung nach der Abkühlung wieder zum Vorschein.

II. Prüfung der Empfindlichkeit des qualitativen Nachweises.

Die Empfindlichkeit des Germaniumnachweises wurde in 3 verschiedenen Fällungsmedien untersucht, zuerst unter Verwendung von NH_4Cl als Flockungselektrolyt, dann wurde an dessen Stelle HCl zugesetzt und schließlich enthielt die Lösung gleichzeitig NH_4Cl, HCl und Ammoniumoxalat.

Die Bedingungen der Versuchsreihe mit NH_4Cl werden in Tab. 2 wiedergegeben. Ein einheitliches Volumen von etwa 4 ml für die einzelnen Prüfungslösungen wurde durch Vorgeben einer Grundmenge von 3 ml Wasser erreicht (Tab. 2, Spalte 2). Durch weitere Zugabe von jeweils 5 ml 4 m NH_4Cl-Lösung und nachfolgend 1,5 ml 2,5%iger Tannin-Lösung als

Tabelle 2. *Empfindlichkeit des Nachweises in NH_4Cl-haltigem Medium.*

Nr.	Zusammensetzung der Prüfungslsg.	Ge-Konz. d. Prüfungslsg.	Ge-Konz. d. Gesamtlsg.	
1	1 ml 0,01 m Ge-Lsg. + 3 ml H_2O	0,002 m	0,001 m	sofortige Fällung
2	0,5 ml 0,01 m Ge-Lsg. + 3 ml H_2O	0,001 m	0,0005 m	
3	0,2 ml 0,01 m Ge-Lsg. + 3 ml H_2O	0,0006 m	0,0002 m	
4	0,1 ml 0,01 m Ge-Lsg. + 3 ml H_2O	0,0003 m	0,0001 m	Fällung nach einigen Minuten
5	0,5 ml 0,001 m Ge-Lsg. + 3 ml H_2O	0,0001 m	0,00005 m	
6	0,2 ml 0,001 m Ge-Lsg. + 3 ml H_2O	0,00006 m	0,00002 m	sehr langsame Trübung
7	0,1 ml 0,001 m Ge-Lsg. + 3 ml H_2O	0,00003 m	0,00001 m	
8	0,05 ml 0,001 m Ge-Lsg. + 3 ml H_2O	0,00001 m	0,000005 m	

Fällungsreagens kam man auf ein Gesamtvolumen von etwa 10 ml für jede Probe. Die Gesamtlösung erfüllte somit die oben aufgestellte Forderung nach 2 m Konzentration an NH_4Cl. Wie aus Spalte 5 in der Tab. 2 ersichtlich ist, entstand noch bei Versuch 5 eine ziemlich kräftige Fällung. Diese war auch für das ungeübte Auge einwandfrei als deutlicher Ge-Nachweis zu erkennen. Bei den noch stärker verdünnten Lösungen wäre dies zwar vielleicht auch noch möglich, doch kann hier die Trübung nur als sicherer Nachweis gewertet werden, wenn man mit der Reaktion gut vertraut ist. Wird also das in Versuch 5 nachgewiesene Ge als die unterste Nachweisbarkeitsgrenze betrachtet, so ergibt sich eine Empfindlichkeit von 0,04 mg Ge auf 4 g Wasser oder von 1 : 100000 bezogen

auf die Prüfungslösung. Da die der Prüfungslösung zugesetzten Mengen an Reagenslösung das Volumen, in welchem eine Trübung noch gerade erkannt werden soll, wesentlich vermehren, würde man die Empfindlichkeit dadurch noch etwas steigern können (z. B. auf 1 : 250000), daß man die Reagenzien in fester Form zufügte.

Dieselbe Versuchsreihe, bei der 4 m Salzsäure an Stelle von 4 m NH_4Cl-Lösung verwendet wurde, brachte dasselbe Ergebnis einer Empfindlichkeit von 1 : 100000. Diese Versuche sind deshalb von Bedeutung, weil die Verwendung von Salzsäure als Elektrolyt die Störung des Nachweises durch einige andere Fremdmetalle ausschaltet, ohne daß durch die Anwendung der Säure, wie nun hier nachgewiesen ist, die Empfindlichkeit der Reaktion herabgesetzt wird.

Die Gegenwart einiger anderer Elemente, wie Ti, Zr, Sn(IV), Nb oder Ta verlangt, wie unten beschrieben, die Anwesenheit eines Komplexbildners, vorzugsweise von Oxalat. Inwieweit nun Oxalat in 1 m salzsaurem Medium das Germanium bindet und somit seine Nachweisbarkeit als Tanninkomplex herabsetzt, sollte eine dritte Versuchsreihe (vgl. Tab. 3) klären. Den Prüfungslösungen wurden nacheinander 5 ml 2 m

Tabelle 3. *Empfindlichkeit des Nachweises in Gegenwart von NH_4Cl, HCl und Ammoniumoxalat.*

Nr.	Zusammensetzung der Prüfungslösung	Ge-Konz. der Prüfungslösung	Ge-Konz. der Gesamtlösung	
1	1,5 ml 0,01 m Ge-Lsg. + 0,5 ml H_2O	0,007 m	0,0014 m	sofortige Fällung
2	1 ml 0,01 m Ge-Lsg. + 1 ml H_2O	0,005 m	0,0009 m	
3	0,5 ml 0,01 m Ge-Lsg. + 1,5 ml H_2O	0,002 m	0,0005 m	langsam sehr schw. Trübg.
4	0,2 ml 0,01 m Ge-Lsg. + 1,8 ml H_2O	0,001 m	0,0002 m	bleibt klar

Salzsäure zugesetzt, die gleichzeitig 4 m an NH_4Cl war, weiter 2,5 ml gesättigte Ammoniumoxalatlösung und 1,5 ml 2,5%ige Tanninlösung. Wird die unterste noch sichere Nachweisbarkeit bei Probe 2 angenommen, so ist die Empfindlichkeit, bezogen auf die Prüfungslösung, 1 : 2500. Auch diese verminderte Empfindlichkeit erscheint für viele qualitative Zwecke noch ausreichend.

III. Durchführung der Prüfung in Gegenwart anderer Ionen.

Aus der bisher veröffentlichten Literatur[12, 13] ist bekannt, daß außer Ge noch weitere Elemente Tanninfällungen ergeben. Die nun folgenden Untersuchungen sollten die Frage klären, welche Störungen durch die

Anwesenheit solcher anderer Elemente eintreten und wie sie umgangen werden können.

In einer Reihe von Vorversuchen an Gemischen, die Germanium und je 1 Fremdelement in annähernd äquimolarer Menge enthielten, stellten wir fest, daß in der Überzahl der insgesamt etwa 70 geprüften Fälle (mit wenigen, noch gesondert zu besprechenden Ausnahmen) die qualitative Germaniumreaktion nicht beeinträchtigt wurde.

Hierauf untersuchten wir den Einfluß eines 100fachen Überschusses an den gleichen Fremd-Ionen unter folgenden Fällungsbedingungen:

Durch Zusammenfügen von 0,1 ml 0,01 m Ge-Lösung und 4 ml 0,025 m Fremdmetallösung wurden je 4 ml einer Prüfungslösung erzeugt, die 0,0002 m an Ge und 0,02 m an Fremdmetall war. Zur Durchführung der Nachweisreaktion erfolgten Zusätze von 5 ml einer Lösung, die gleichzeitig 2 m an HCl und 4 m an NH_4Cl war, und 1 ml einer 3,75%igen Tanninlösung. Hieraus resultierte eine Gesamtlösung, in der Ge 0,0001 m, Fremdmetall 0,01 m, HCl 1 m und NH_4Cl 2 m vorlagen. Die Ge-Konzentration lag also gerade an der Nachweisbarkeitsgrenze, und das Fremdmetall war in 100fachem Überschuß zugegen.

Die Elemente Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Y, La, Ce(III), Ce(IV), Pr+Nd, Sn(II), As(III), As(V), Sb, Bi, Se(IV), Se(VI), Cu, Zn, Hg(II), Ga, In, Th, Cd, Cr(III), U, Mn, Re, Fe(II), Fe(III), Co, Ni, Ru und Rh störten in diesem 100fachen Überschuß nicht.

Störungen verursachten Pb, Tl, Hg(I), Ag, Pt, W, V, Mo, Au, Pd, Nb, Sn(IV), Zr, Ti, Ta und Cr(VI).

Bei Pb, Tl, Hg(I) und Ag fielen die Chloride, bei Pt $(NH_4)_2PtCl_6$, bei W H_2WO_4 aus. V, Mo, Nb, Sn(IV), Zr, Ti und Ta gaben in diesen Konzentrationen auch ohne Germanium Tanninfällungen. Au^{+++} und Pd^{++} wurden zu den Elementen reduziert. Chromat verhinderte die Fällung des Ge-Tanninniederschlags, die Lösung färbte sich dabei tiefbraun.

Die durch Pb, Tl, Hg(I), Ag und Pt hervorgerufenen Störungen konnten dadurch leicht behoben werden, daß man die beim Elektrolytzusatz entstandenen Niederschläge vor der Tanninzugabe abfiltrierte. Das nicht quantitativ abgeschiedene Wolfram mußte auf später beschriebene Weise mit Oxalat gebunden werden.

Der störende Einfluß von V, Mo, Au und Pd verschwand nur, wenn die Konzentration dieser Metalle vom 100fachen auf den 10fachen Überschuß reduziert wurde, sie betrug dann in der Prüfungslösung 0,002 m bei einer annähernd unveränderten Molarität an Ge von 0,0002. Alle übrigen Bedingungen blieben ungeändert. Bei diesem geringeren Überschuß störten dann auch diese Metalle nicht. Lediglich wenn die Proben längere Zeit, etwa über 10 min stehen blieben, fiel aus den anfangs klaren Lösungen elementares Au bzw. Pd aus.

Unter den genannten störenden Stoffen müssen Ti, Zr, Ta, Nb und Sn(IV) besonders berücksichtigt werden. Sie bilden auch schon in kleinsten Mengen wie das Germanium Tanninniederschläge, die sich jedoch in ihrer Farbe von der Germaniumfällung unterscheiden. So sind die Niederschläge von Ti und Nb orange, von Ta gelb und von Sn(IV) und Zr bräunlichweiß. Nb, Ti und Ta konnten so zwar neben Germanium erkannt werden, nicht aber umgekehrt. Es bestand daher die Aufgabe, ein Medium zu suchen, das Ti, Sn(VI), Zr, Nb und Ta, nicht aber Ge komplex bindet. Vorversuche zeigten, daß dies vorzugsweise Oxalat sein könnte, Tartrat schien als schwächerer Komplexbildner weniger geeignet. Der gewünschte Erfolg konnte dann auch beim Arbeiten in einem Medium erzielt werden, das neben dem normalen Gehalt an HCl und NH_4Cl noch 1/4 gesättigt an Ammoniumoxalat war. Entsprechend der geringeren Nachweisempfindlichkeit in einer solchen Lösung (vgl. Abschnitt II) mußte der Germaniumgehalt auf 0,005 m (bezogen auf die Prüfungslösung) heraufgesetzt werden, um oberhalb der Nachweisgrenze zu bleiben.

Im Einzelnen wurden Bedingungen eingehalten wie in Tab. 4 aufgeführt; dabei entstand die Gesamtlösung durch Zufügen von 5 ml 2 m Salzsäure, die gleichzeitig 4 m an NH_4Cl war, 2,5 ml gesättigter Ammoniumoxalatlösung und 1,0 ml 3,75%iger Tanninlösung zur Prüfungslösung. So konnte in der Prüfungslösung, die 0,005 molar an Ge war, dieses noch neben einer 0,04 m Nb-, Sn(IV)- oder Zr-Konzentration oder neben einer 0,02 m Ti- bzw. einer 0,01 m Ta-Konzentration nachgewiesen werden. Die Farbe der hier auftretenden, sicherlich nicht reinen Ge-Niederschläge war bei Anwesenheit von Ta, Nb oder Ti gelb bis orange. Die angegebenen Fremdmetallkonzentrationen durften nicht überschritten werden, sonst trat schon ohne Anwesenheit von Germanium eine Tanninfällung auf; dies konnte durch verschiedene weitere hier nicht näher zu beschreibende Versuche bestätigt werden.

Tabelle 4. *Nachweis in Gegenwart von Ti, Sn(IV), Zr, Nb und Ta.*

Nr.	Zusammensetzung der Prüfungslsg.	Konzentr. in der Prüf.-Lsg.	Konzentr. in der Gesamtlsg.	Verhältnis Ge: Fremdmetall (Mol)
1	1 ml 0,01 m Ge-Lsg. +1 ml 0,08 m Sn (IV)-Lsg.	0,005 m an Ge 0,04 m an Sn(IV)	0,001 m an Ge 0,008 m an Sn (IV)	1:8
2	1 ml 0,01 m Ge-Lsg. +1 ml 0,08 m Zr-Lsg.	0,005 m an Ge 0,04 m an Zr	0,001 m an Ge 0,008 m an Zr	1:8
3	1 ml 0,01 m Ge-Lsg. +1 ml 0,08 m Nb-Lsg.	0,005 m an Ge 0,04 m an Nb	0,001 m an Ge 0,008 m an Nb	1:8
4	1 ml 0,01 m Ge-Lsg. +1 ml 0,04 m Ti-Lsg.	0,005 m an Ge 0,02 m an Ti	0,001 m an Ge 0,004 m an Ti	1:4
5	1 ml 0,01 m Ge-Lsg. +1 ml 0,02 m Ta-Lsg.	0,005 m an Ge 0,01 m an Ta	0,001 m an Ge 0,002 m an Ta	1:2

Wolfram in so kleiner Konzentration, wie es nach Abfiltrieren der bei der Elektrolytzugabe ausgefallenen Wolframsäure noch in Lösung blieb, konnte in die Gruppe von Nb, Ti usw. eingereiht werden, d. h. es störte in Gegenwart von Oxalat nicht. Bei V und Mo durfte die Konzentration um eine Zehnerpotenz höher liegen, ohne daß eine Störung der Ge-Fällung eintrat, wenn in dem beschriebenen Oxalatmedium gearbeitet wurde; man mußte damit aber naturgemäß gleichzeitig die Verminderung der Empfindlichkeit des Ge-Nachweises in Kauf nehmen.

Mit den gebräuchlichen Anionen und freiem Chlor* wurden genau gleichartige Versuche bei denselben Elektrolyt-, Fällungsmittel- und Ge-Zusätzen durchgeführt. Phosphat, Nitrat, Chlorat, Perchlorat, Sulfit, Sulfat, Bromid, Jodid, Acetat und Silicat erwiesen sich als nicht störend, während Chlor, Fluorid und Chromat die Ge-Fällung verhinderten. Die Wirkung der Letztgenannten wurde eingehend untersucht.

Tabelle 5. *Störung durch einen Überschuß an Chlor.*

Nr.	Zusammensetzung der Prüfungslsg.	Konzentration i. d. Prüf.-Lsg.	Konzentration i. d. Gesamtlsg.	
1	1 ml 0,01 m Ge-Lsg. + 4 ml gesättigtes Chlorwasser	0,002 m an Ge 0,16 m an Chlor	0,001 m an Ge 0,1 m an Chlor	Fällung
2	0,5 ml 0,01 m Ge-Lsg. + 4 ml gesättigtes Chlorwasser	0,001 m an Ge 0,18 m an Chlor	0,0005 m an Ge 0,1 m an Chlor	Fällung
3	0,2 ml 0,01 m Ge-Lsg. + 4 ml gesättigtes Chlorwasser	0,0005 m an Ge 0,2 m an Chlor	0,0002 m an Ge 0,1 m an Chlor	Fällung
4	0,1 ml 0,01 m Ge-Lsg. + 4 ml gesättigtes Chlorwasser	0,0002 m an Ge 0,2 m an Chlor	0,0001 m an Ge 0,1 m an Chlor	kein Nd.

Tab. 5 gibt die Einzelheiten der Versuche mit Chlor wieder. Die Gesamtlösung ging aus der Prüfungslösung durch Zufügen von jeweils 5 ml 2 m Salzsäure (gleichzeitig 4 m an NH_4Cl) und 1 ml 3,75%iger Tanninlösung hervor. Bei Ge-Konzentrationen bis herab zu 0,0005 m in der mit Chlor fast gesättigten Prüfungslösung trat sofortige Fällung des Ge-Tannin-Komplexes ein, wenn Tannin rasch mit Ge zusammenkam, bevor es durch Chlor zerstört werden konnte. Nach einiger Zeit wurde auch der Ge-Tannin-Komplex unter Auflösung und Gelbfärbung zersetzt. In 0,0002 molarer Ge-Lösung trat keine Fällung mehr ein. Die Empfindlichkeit des Ge-Nachweises wurde also in einer mit Chlor annähernd gesättigten Prüfungslösung bei geeigneter Arbeitsweise gegenüber einem chlorfreien Medium auf ein Fünftel reduziert.

* Der Nachweis von Ge in Lösungen, welche freies Chlor enthalten, spielt in der präparativen Chemie eine Rolle, wenn z. B. $GeCl_4$ mit HCl und Cl_2 destilliert wird, um von As zu trennen.

Die Verhinderung der Ge-Tanninfällung durch Fluorid war zu erwarten. Schon seit langem kennt man das stabile Fluorogermanat-Ion; darauf gründet sich eine Nachweismethode für As neben Ge[13]. Die Einzelheiten einer Versuchsreihe mit Fluoridzusatz sind aus Tab. 6 zu ersehen.

Tabelle 6. *Störung durch einen Überschuß an Fluorid.*

Nr.	Zusammensetzung der Prüfungslsg.	Konzentration i. d. Prüf.-Lsg.	Konzentration i. d. Gesamtlsg.	
1	1,5 ml 0,01 m Ge-Lsg. +4 ml 0,1 m Fluoridlösung	0,003 m an Ge 0,07 m an F^-	0,0013 m an Ge 0,04 m an F^-	sofortige Fällung
2	1 ml 0,01 m Ge-Lsg. +4 ml 0,1 m Fluoridlösung	0,002 m an Ge 0,08 m an F^-	0,001 m an Ge 0,04 m an F^-	sofortige Fällung
3	0,5 ml 0,01 m Ge-Lsg. +4 ml 0,1 m Fluoridlösung	0,001 m an Ge 0,09 m an F^-	0,0005 m an Ge 0,04 m an F^-	nach einer Std Trübung

Auch hier wurden zur Prüfungslösung 5 ml 2 m Salzsäure (4 m an NH_4Cl) und 1 ml 3,75%ige Tanninlösung zugegeben; daraus resultierte die Gesamtlösung. Die Empfindlichkeit in einer Prüfungslösung, die 0,08 m an Fluorid war, wurde somit gegenüber fluoridfreien Lösungen um den Faktor 20 erniedrigt.

Tabelle 7. *Störung durch einen Überschuß an Chromat.*

Nr.	Zusammensetzung der Prüf.-Lsg.	Konz. i. d. Prüfungslösung	Konz. i. d. Gesamtlösung	Zugabe v. Tanninlösung 1 ml	2 ml	3 ml
1	1,5 ml 0,01 m Ge-Lsg. + 4 ml 0,016 m Chromatlsg.	0,003 m an Ge 0,01 m an Chromat	0,0013 m an Ge 0,005 m an Chromat	nur Färbung	Fällung und Färbung	Fällung und Färbung
2	1,0 ml 0,01 m Ge-Lsg. + 4 ml 0,016 m Chromatlsg.	0,002 m an Ge 0,012 m an Chromat	0,001 m an Ge 0,006 m an Chromat	nur Färbung	Fällung und Färbung	Fällung und Färbung
3	0,5 ml 0,01 m Ge-Lsg. + 4 ml 0,016 m Chromatlsg.	0,001 m an Ge 0,014 m an Chromat	0,0005 m an Ge 0,006 m an Chromat	nur Färbung	nur Färbung	Fällung und Färbung
4	0,2 ml 0,01 m Ge-Lsg. + 4 ml 0,016 m Chromatlsg.	0,0005 m an Ge 0,015 m an Chromat	0,0002 m an Ge 0,006 m an Chromat	nur Färbung	nur Färbung	Fällung und Färbung
5	0,1 ml 0,01 m Ge-Lsg. + 4 ml 0,016 m Chromatlsg.	0,0002 m an Ge 0,015 m an Chromat	0,0001 m an Ge 0,006 m an Chromat	nur Färbung	nur Färbung	Fällung und Färbung

Die entsprechenden Versuche für Chromat sind in Tab. 7 niedergelegt. Die Elektrolyt- bzw. Fällungsmittelzusätze zur Prüfungslösung waren dieselben wie bei den Versuchen mit Chlor und Fluorid, nämlich 5 ml 2 m Salzsäure (gleichzeitig 4 m an NH_4Cl) und 1 ml 3,75%ige Tanninlösung. Aus den Beobachtungen ging klar hervor, daß die störende Wirkung des Chromats dadurch hervorgerufen wurde, daß es unter Bildung einer tiefbraunen löslichen Verbindung Tannin verbrauchte oder zerstörte. Erst ein Überschuß von Tannin stand dann der Ge-Fällung zur Verfügung. War genügend Tannin anwesend, so betrug die Empfindlichkeit des Ge-Nachweises 1 : 50000; die intensive Färbung der Zersetzungsprodukte störte jedoch besonders bei kleinen Ge-Mengen beträchtlich.

IV. Anweisung für die praktische Durchführung des qualitativen Germanium-Nachweises.

Zusammenfassend lassen sich die Ergebnisse der Untersuchung auf eine verhältnismäßig einfache Formel bringen. In einer Lösung, die 0,00025 molar an Germanium ist, also 20 μg Ge im ml enthält, kann dieses auch in Anwesenheit eines 100fachen Überschusses (d. h. bei einer Fremdionen-Molarität von 0,025) an Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Be Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg(II), B, Al, Y, La, Ce(III), Ce(IV), Nd+Pr, Ga, In, Sn(II), Th, As(III), As(V), Sb, Bi, Se(IV), Se(VI), Cr(III), U(VI), Mn(II), Re(VII), Fe(II), Fe(III), Co, Ni, Ru(IV), Rh(III), Phosphat, Nitrat, Chlorat, Perchlorat, Sulfit, Sulfat, Bromid, Jodid, Acetat oder Silicat nachgewiesen werden. Man bedient sich dabei folgender Vorschrift:

Die zu prüfende, annähernd neutrale Lösung wird bei Zimmertemperatur mit demselben Volumen an 2 n Salzsäure, die 4 m an NH_4Cl ist, und mit einem oder bei höherem Ge-Gehalt mehreren ml 2,5%iger Tanninlösung versetzt. Nach wenigen Augenblicken bildet sich die charakteristische bräunlichweiße Fällung des Ge-Tanninkomplexes. Selbst bei noch höheren Fremd-Ionenkonzentrationen ist keine Störung zu erwarten, außer bei Silicat, das SiO_2 aq. ausfallen läßt*.

Als störend machen sich, wenn nach dieser Vorschrift verfahren wurde, 2 Gruppen von Ionen bemerkbar. Die einen geben ohne Anwesenheit von Ge eine Ausfällung mit Tannin (Au, Pd, Mo, Nb, Sn(IV), Zr, Ti, Ta, V) oder auch schon mit dem Elektrolyten (Pb, Tl(I), Hg(I), Pt und W), die anderen unterbinden das Auftreten des Germanium-Tannin-Niederschlags (Chlor, Fluorid, Chromat). Wie man bei Anwesenheit dieser störenden Ionen zu verfahren hat, geht im einzelnen aus Tab. 8 hervor. Oft ist es jedoch einfacher, die störenden Bestandteile vor der Prüfung auf Germanium zu entfernen, so das Chromat zu Cr(III) zu reduzieren, oder die Oxydhydrate von Nb, Sn(IV), Zr, Ti und Ta durch Hydrolyse zu fällen und sie abzufiltrieren, wie dies bei den Chloriden von Tl, Hg(I) und Ag, sowie bei $(NH_4)_2PtCl_6$ und H_2WO_4 auch geschieht. In der Praxis wird man es in weitaus den meisten Fällen höchstens mit Störungen durch Mo, Ag oder Chlor zu tun haben, so daß sich das Nachweisverfahren in der Regel einfach gestaltet.

* Es scheint aber sicher, daß in geringeren Konzentrationen kolloidal gelöstes SiO_2 (in neutraler oder saurer Lösung) durch Tannin nicht gefällt wird.

Tabelle 8.
Störungen des Nachweises und ihre Umgehung.

Störungen verursachen:	Art der Störung	Beseitigung der Störung	Empfindlichkeit der Ge-Reaktion nach Beseitigung der Störung
Pb. Tl, Hg(I), Ag	Bildung unlöslicher Chloride bei Elektrolytzusatz	Filtration vor der Tanninzugabe	1:100000
Pt	Bildung von $(NH_4)_2PtCl_6$ bei Elektrolytzusatz	Filtration vor der Tanninzugabe	1:100000
W	teilweise Ausfällung von H_2WO_4 bei Elektrolytzusatz und Niederschlagsbildung von in Lsg. geblieb. W mit Tannin	Filtration von H_2WO_4 vor der Tanninzugabe; dann wie bei Ti verfahren	1:2500
		Abtrennen von W als WO_3	1:100000
Pd, Au	Reduktion durch Tannin zu den Elementen	Konzentration in der Prüfungslsg. $\leqq$ 0,002 m	1:100000
V, Mo	Bildung von Tanninniederschlägen	Konz. i. d. Prüfungslsg. $\leqq$ 0,002 m	1:100000
		wie bei Ti verfahren	1:2500
Ti, Sn (IV), Zr, Nb, Ta	Bildung von Tanninniederschlägen	Gesamtlsg. 1m an HCl, 2m an NH_4Cl, $^1/_4$ gesätt. an NH_4-Oxalat; Konz. b. Zr, Sn (IV), Nb $\leqq$ 0,04 m b. Ti $\leqq$ 0,025m, bei Ta $\leqq$ 0,01m	1:2500
		Ausfällen u. Abfiltr. d. Oxydhydr.	1:100000
Chlor	Verhinderung d. Ge-Tannin-Fllg. durch Zerstören d. Tannins u. nach längerer Zeit auch des Tannin-Ge-Komplexes	Sofortige Durchmischung d. Lsg. nach Tanninzugabe; schnelles Arbeiten	1:20000
Fluorid	Verhinderung der Ge-Tannin-Fllg. d. Bildg. von GeF_6^{--}	Bei $\leqq$ 0,08m F^--Konz. tragbare Verminderg. d. Ge-Nachweisbarkeit	1:5000
Chromat	Verhinderung der Fällg. durch Verbrauch v. Tannin unter Braunfärbg.	Großen Tanninüberschuß verwenden	1:50000 (schlecht erkennbar)
		Reduktion zu Cr (III)	1:100000

Nach Abschluß der vorliegenden Arbeit wurde eine Nachweismethode für Germanium bekannt, die sich auf die Bildung von $(GeO)_2Fe(CN)_6 \cdot 2\,H_2O$ gründet[14]. Dieses Verfahren scheint den Nachteil einer verhältnismäßig geringen Empfindlichkeit und einer weniger einfachen Versuchsanordnung gegenüber unseren Vorschlägen zu haben.

Zusammenfassung.

Die an sich bekannte Fällung von Germanium durch Tannin in saurer Lösung wird auf ihre Verwendbarkeit zum qualitativen Nachweis von Germanium geprüft. Es werden die günstigsten Bedingungen zur Erreichung der höchsten Nachweisempfindlichkeit aufgesucht, und es wird die Möglichkeit einer Beeinflussung oder Störung der Fällungsreaktion durch andere Lösungspartner (andere Metalle und Anionen) untersucht. Die Nachweisempfindlichkeit der Germanium-Reaktion beträgt in den meisten Fällen 1 : 100000. Von den 69 geprüften Fremd-Ionen stören 51 auch in 100fachem Überschuß praktisch nicht. Bei den restlichen Metallen und Anionen lassen sich die Störungen durch besondere Maßnahmen weitgehend ausschalten. Damit kann der Ge-Nachweis mittels Tannin absolut spezifisch gestaltet werden.

Literatur.

[1] Ridder, M. de: Meded. Kon. Vlaamsche Wetensch. **4**, No. 7 (1949). — [2] Gillis, J., J. Hoste, u. A. Claeys: Analyt. Chimica Acta **1**, 302 (1947); vgl. diese Z. **130**, 256 (1949). — [3] Kusnetzow, W. J.: J. Chim. gen. **9**, 1049 (1939). — [4] Alimarin, I. P., u. B. N. Iwanoff-Emin: Mikrochem. **21**, 1 (1936); vgl. diese Z. **113**, 220 (1938). — [5] Chamot, E. M., u. H. I. Cole: Mikrochem. **4**, 97 (1926); vgl. diese Z. **71**, 464 (1927). — [6] Komarowsky, A. S. u. N. S. Poluektoff: Mikrochem. **18**, (N. F. 12), 66 (1935); vgl. diese Z. **107**, 279 (1936). — [7] Chamot, E. M.. u. H. I. Cole: Mikrochem. **4**, 97 (1926); vgl. diese Z. **71**, 464 (1927). — [8] Davies, G. R., u. Sir G. Morgan: Analyst **69**, 388 (1938). — [9] Weissler, A.: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **16**, 311 (1944). — [10] Holness, H.: Analytica Chim. Acta **2**, 254 (1948); vgl. diese Z. **131**, 447 (1950). — [11] Alimarin, I. P.: J. Chim. appl. **13**, 1393 (1940). — [12] Schoeller, W. R.: The anal. chemistry of Ta and Nb. London 1937. — [13] Müller, J. H.: J. Amer. chem. Soc. **43**, 2549 (1921); vgl. diese Z. **65**, 465 (1924/25.) — [14] Peisack, M., W. Pugh u. F. Sebba: J. Chem. Soc. **1950**, 949.

Prof. Dr. G. Brauer, Freiburg i. Br., Albertstraße 21.

Trennung des Jods von den Alkali- und Erdalkalihalogeniden mit Hilfe von Aktivkohle.

Von

B. Stempel.

(Eingegangen am 26. Mai 1951.)

Versuche ergaben, daß Aktivkohle (Präparat „Merck" 2184) Jod aus wäßriger Lösung bei p_H 6—7 quantitativ adsorbiert. Im Filtrat ist Jod weder durch Stärkelösung noch durch Ausschütteln mit Schwefelkohlen-

stoff nachweisbar. Die benutzte Aktivkohle adsorbierte etwa 78% ihres Gewichts an Jod.

Liegt eine saure Lösung vor, so neutralisiert man durch Zusatz von reinem Calciumcarbonat in geringem Überschuß. Ohne Einfluß auf die Trennung ist, wie Versuche ergaben, die Anwesenheit von Salzen des Zinks, Aluminiums, Chroms (III), Wolframs (VI), Urans (IV), Mangans (II), Kobalts (II), Nickels (II) sowie der Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und Borsäure.

Arbeitsvorschrift: Zu 10—20 ml etwa 0,1 normaler Lösung setzt man 0,5 bis 1,0 g Aktivkohle, schüttelt um und filtriert durch ein glattes Filter von etwa 10 cm ⌀. Durch dreimaliges Umspülen mit etwa je 10 ml Wasser bringt man den Kolbeninhalt aufs Filter und wäscht das Filter mit Wasser aus. Zum Filtrat gibt man überschüssige 0,1 n Silbernitratlösung, 10—20 Tropfen saure 40%ige Eisen-(III)-ammoniumsulfatlösung nach Kolthoff und titriert den Silbernitratüberschuß mit 0,1 n Ammoniumrhodanidlösung zurück. Bei Chloriden und Bromiden ist auch direkte Titration nach Mohr oder Fajans angebracht.

Da die Aktivkohle Spuren Eisen enthält, ist sie vor der Bestimmung von Jodiden einer Reinigung durch Säure zu unterwerfen. Das an Kohle adsorbierte Jod reagiert quantitativ mit Thiosulfatlösung und ist auf diese Weise bestimmbar.

In Tab. 1 sind einige Titrationsergebnisse wiedergegeben. Ich habe außerdem sehr viele weitere Bestimmungen in freies Jod enthaltenden Lösungen der Chloride, Bromide und Jodide von Lithium, Natrium, Kalium, Ammonium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Zink, und in Lösungen von Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure ausgeführt. In allen Fällen stimmten die Resultate ebenso genau wie in den in Tab. 1 zusammengestellten Analysen.

Tabelle 1.

Angewandt Salz	enthaltend g Halogenid	Zugesetzt	Gefunden g Halogenid	Angewandt Salz	enthaltend g Halogenid	Zugesetzt	Gefunden g Halogenid
LiCl	0,0419	50 ml Jod-	0,0419	$ZnBr_2$	0,0799	50 ml Jod-	0,0799
	0,0335	wasser ges.	0,0333		0,0639	wasser ges.	0,0647
NH_4Cl	0,0535	,,	0,0535	HBr	0,0830	,,	0,0834
	0,0428	,,	0,0428		0,0664	,,	0,0668
$SrCl_2$	0,0777	,,	0,0777	NaJ	0,1401	0,100 g J	0,1394
	0,0622	,,	0,0618		0,1121	0,039 ,, ,,	0,1124
HCl	0,0362	,,	0,0364	MgJ_2	0,1217	0,050 ,, ,,	0,1217
	0,0289	,,	0,0289		0,0217	0,032 ,, ,,	0,1217
KBr	0,1190	,,	0,1190	BaJ_2	0,1193	0,034 ,, ,,	0,1193
	0,0952	,,	0,0956		0,1193	0,050 ,, ,,	0,1193
$CaBr_2$	0,1007	,,	0,1007	HJ	0,1068	0,060 ,, ,,	0,1075
	0,0806	,,	0,0810		0,0854	0,045 ,, ,,	0,0857

Kaliumjodidlösungen, die je 0,1328 g KJ enthielten, wurden ferner mit je 0,05 g freiem Jod und mit je 0,05 g eines der folgenden Stoffe versetzt: Aluminiumsulfat, Chromsulfat, Natriumwolframat, Uranylacetat, Mangansulfat, Kobaltnitrat, Nickelsulfat. Die Jodidbestimmung ergab in allen Fällen den theoretischen Wert 0,1328 g KJ. In zwei Versuchen mit je 0,1666 g KJ, in denen die untersuchten Lösungen 0,07 g Jod + 0,05 g Borsäure bzw. 0,05 g Jod + 0,091 g KH_2PO_4 enthielten, wurden übereinstimmend 0,1660 g KJ gefunden.

Dr. B. Stempel, Recklinghausen, Elperweg 83, II.

Aus dem GUS-Zentrallaboratorium, Leipzig.

Zur „Vollanalyse" von Eisen und Stahl.

Von
R. Kraus.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 8. Januar 1951.)

Unter einer „Vollanalyse" von Eisen und Stahl versteht man in der Gießereipraxis die quantitative Bestimmung der Begleit- und Legierungselemente Kohlenstoff (Gesamt-C), Silicium, Mangan, Phosphor und Schwefel.

Zu ihrer Bestimmung sind eine Reihe verschiedener analytischer Verfahren bekannt. Praktisch kommen jedoch nur jene Arbeitsweisen in Frage, die bei hinreichender Genauigkeit möglichst rasch zuverlässige Werte liefern.

Im folgenden soll über die Erfahrungen berichtet werden, die wir mit den für die Betriebskontrolle verwendeten Methoden gemacht haben. Die Betriebskontrolle bezieht sich auf Roheisen, Gußeisen, Temperguß, unlegierten Stahl oder Stahlguß.

Bestimmung des Kohlenstoffs und Schwefels.

Wir bestimmen Kohlenstoff und Schwefel nach C. Holthaus und A. Seuthe[1] in der Ströhlein-Apparatur mit *einer* Einwaage. Das Verfahren ist allen anderen Methoden im Hinblick auf seine rasche Ausführbarkeit überlegen. Man fängt die bei der Verbrennung der Probe im Sauerstoffstrome entstehenden Gase Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd in *einem* Arbeitsgange auf und zwar zuerst SO_2 durch Wasserstoffperoxyd, anschließend CO_2 durch Kalilauge. Der Schwefel wird maßanalytisch durch Titration der entstandenen Schwefelsäure, der Kohlenstoff volumetrisch durch Messung des absorbierten Kohlendioxyds

bestimmt. Der Vorteil des Verfahrens kommt besonders bei der raschen Schwefelbestimmung zum Ausdruck. Für das häufig angewandte Entwicklungsverfahren der Schwefelbestimmung benötigt der geübte Analytiker 35—45 min, während für das kombinierte Verfahren nur etwa 5 min erforderlich sind. Weitere Vorzüge des C-S-Bestimmungs-

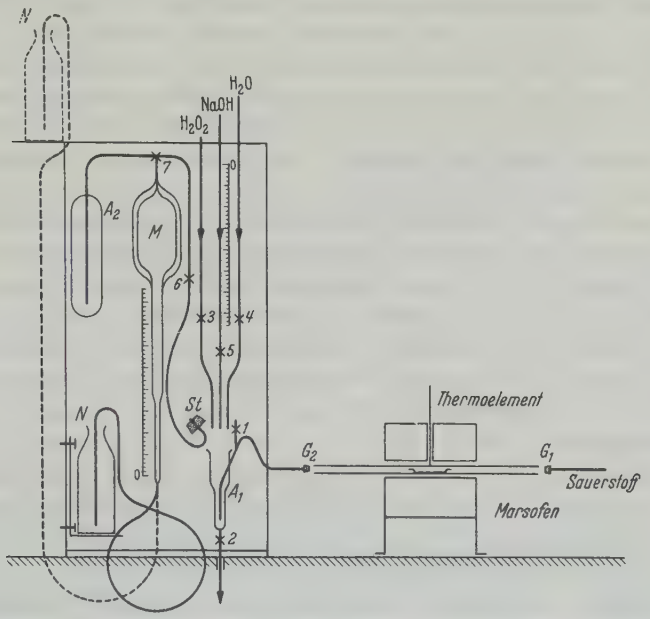


Abb. 1. Schema der Apparatur zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff und Schwefel in Eisen und Stahl. G_1, G_2, St: Gummistopfen; 1—7: Hähne; A_1: Absorptionsgefäßfür SO_2; A_2: Absorptionsgefäß für CO_2; M: Meßbürette; N: Niveaugefäß.

verfahrens sind, daß man nur kleine Einwaagen benötigt und ohne kostspielige Reagenzien auskommt. Die von uns verwendete Apparatur ist aus Abb. 1 ersichtlich.

Als wesentliche Vorbedingung für das Gelingen der kombinierten C-S-Bestimmung ist der Umstand zu betrachten, daß die Verbrennungsgase auf *kürzestem* Wege und ohne nennenswerten Widerstand in das SO_2-Auffanggefäß A_1 gelangen und daß der Weg bis zum Eintritt der Gase in A_1 stets *trocken* gehalten wird, um das Anhängen von Säureresten zu vermeiden. Letzteres wird am zuverlässigsten durch dauerndes Durchleiten des getrockneten Sauerstoffstromes erreicht, welcher nur zum Beschicken und Entleeren des Verbrennungsrohres kurz unterbrochen wird. Diese Arbeitsweise stellt eine grundsätzliche Änderung der den Ströhlein-Apparaten bisher beigegebenen Arbeitsvorschriften dar, die hier als bekannt vorausgesetzt werden müssen. Da der Sauerstoffstrom auch die Reaktionsflüssigkeit in A_1 bewegt, kann von einer

zusätzlichen Durchspülung mit Luft mittels Gummiballes abgesehen werden; damit entfällt der bisher vorhandene Dreiweghahn vor A_1, welcher durch Querschnittsverlegung und Feuchtigkeitsansammlung häufig Störungen verursachte.

Zum Titrieren der Schwefelsäure, die bei der Absorption von SO_2 in der Wasserstoffperoxydlösung entsteht, verwenden wir an Stelle des Methylrot-Indicators den Mischindicator nach Tashiro[2], da sein Farbumschlag auch bei künstlichem Licht deutlich zu erkennen ist*. Der Indicator wird hergestellt, indem man eine Lösung von 0,3 g Methylrot in 100 ml Alkohol mit einer Lösung von 0,15 g Methylenblau in 150 ml Wasser mischt. Der Farbumschlag erfolgt von Violett (sauer) über Braungrün nach Hellgrün (alkalisch).

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, bei jeder Analysenserie eine „Normalprobe" mit bekanntem C- und S-Gehalt mitzuverbrennen und die mit dieser Probe erhaltenen Ablesungen als Berechnungsgrundlage zu verwenden. Dadurch entfallen die zur Berücksichtigung von Temperatur, Druck und eventueller Apparatur-Konstanten erforderlichen Umrechnungsfaktoren und man hat dann lediglich dafür zu sorgen, daß die Arbeitsbedingungen (besonders die Temperatur) während der Bestimmungen gleich bleiben.

Dies gilt auch für die zur S-Bestimmung anzuwendenden Reagensflüssigkeiten, damit die in A_1 zurückgehaltene CO_2-Menge konstant bleibt.

Bei längeren Analysenserien (10 und mehr Proben) empfiehlt es sich, je eine Normalprobe zu Beginn und am Ende der Untersuchungsreihe zu analysieren, um sich von der Konstanz der Arbeitsbedingungen zu überzeugen.

Der C- und S-Gehalt der Normalproben soll jenem der zu untersuchenden Proben angepaßt sein, d. h. man prüfe Stahl mit Normalproben, die etwa 0,5% C und 0,05% S enthalten, Grauguß, Temperguß usw. mit Normalproben mit Gehalten von etwa 3% C und 0,15% S.

Wenn angängig, führe man die Verbrennungen C- und S-reicher und C- und S-armer Proben in zwei verschiedenen Apparaturen durch. Ein Porzellanrohr, in welchem wiederholt Graugußproben mit 0,2% S verbrannt worden sind, kann nämlich nicht mehr zur Bestimmung weniger Hundertstelprozente Schwefel in Stahl dienen.

Frisch hergestellte Sperrflüssigkeit gibt zu niedrige C-Werte, da ein Teil des CO_2 zurückgehalten wird. Das Gleichgewicht stellt sich oft erst nach 10 und mehr Bestimmungen ein. Man kann diese Einstellung beschleunigen, wenn man der schwach H_2SO_4-sauren Sperrflüssigkeit unter wiederholter Kontrolle mit einer Normalprobe portionenweise geringe Mengen Natriumbicarbonat zusetzt. Bei getrennten Geräten

* Nach Vorschlag von Dr. Rudolf Leo, Leipzig.

kann dabei der C-Gehalt des Probenmaterials berücksichtigt werden. Eine im Gleichgewicht mit den Verbrennungsgasen befindliche Sperrflüssigkeit trachte man möglichst lange zu erhalten; man reinige sie nach etwa 500 Bestimmungen vom mitgerissenen Eisenoxydstaub.

Die CO_2-Meßbürette, deren oberer Teil mindestens $\frac{1}{2}$ l fassen soll, läuft in das eigentliche Meßrohr aus, das bei einer Länge von 40 cm entweder mit einer verschiebbaren Skala oder mit eingeätzter Graduierung versehen ist. Der Durchmesser dieses Rohres kann dem jeweiligen C-Gehalte angepaßt und so bei vollständiger Ausnutzung der Meßrohrlänge für Gußproben ein Ablesebereich bis etwa 4% C, für Stahlproben ein Ablesebereich bis etwa 1,5% C geschaffen werden, wodurch die Ablesegenauigkeit für kleinere C-Werte bedeutend gesteigert wird.

Für Betriebslaboratorien, welche Guß *und* Stahl untersuchen, deren Analysenumsatz aber zu klein ist, um 2 getrennte Apparate zu betreiben, ist eine vom Verfasser vorgeschlagene und mit Erfolg benutzte „Universalmeßbürette" zu empfehlen, deren etwa 45 cm langes Meßrohr 2 verschiedene Querschnitte besitzt, derart, daß in einem unteren, engeren Teile bis etwa 1% C, in einem oberen, weiteren Teile bis etwa 4% C abgelesen werden können; auf diese Weise ist die Genauigkeit der Ablesung kleiner C-Gehalte in einem einzigen Gerät („Universalgerät"*) gewährleistet.

Einwaagen. Bei den üblichen Dimensionen der Porzellanschiffchen und -rohre haben sich Einwaagen von 0,4—0,5 g am zweckmäßigsten erwiesen und zwar für Guß und Roheisen 0,4 g, für Stahl 0,5 g. Höhere Einwaagen (1 g) führen — besonders dann, wenn große Analysenserien zu bewältigen sind — infolge des höheren Wärmeumsatzes zu apparativen Schwierigkeiten, vor allem zu einem großen Verschleiß der Porzellanrohre. Man arbeitet mit kleinen Einwaagen störungsfreier, da der Arbeitsgang infolge der kürzeren Anheizzeit und Verbrennungsdauer wesentlich erleichtert wird, und erreicht damit bei einiger Übung ebenfalls die für praktische Betriebszwecke erforderliche Genauigkeit.

Fehlerstreuung und Fehlerursachen. Die Fehlerstreuung beträgt nach unseren Erfahrungen bei Kohlenstoff wenige Hundertstelprozente, bei Schwefel wenige Tausendstelprozente, was den praktischen Anforderungen durchaus genügt. Unbekanntes Material wird stets doppelt analysiert. Bei Proben laufender Produktionen kann man sich mit je einer Bestimmung begnügen.

Die Fehlerstreuung nimmt naturgemäß mit der Verringerung der Einwaage zu, doch kann dies bei der *C-Bestimmung* durch entsprechende Auswahl der Bürette ausgeglichen werden. Beispielsweise gewährt die Universalbürette für Proben mit niedrigem C-Gehalte (Stahl) im

* Dieses Gerät liefert die Firma Ströhlein & Co., Ilmenau.

unteren, verjüngten Teile mit 0,5 g Einwaage praktisch dieselbe Ablesegenauigkeit wie die Bürette mit konstantem Querschnitt bei 1 g Einwaage. Ein Bild über die Fehlerstreuung der *S-Werte* bei verschiedener Einwaage gibt folgende Zusammenstellung; das Probematerial enthielt nach dem Entwicklungsverfahren 0,124% S:

Tabelle 1.

Einwaage g	Einzelwerte %	Größte Differenz der Einzelwerte %	Mittelwerte %	Differenzen zum Soll-Wert %
0,1	0,100 0,130 0,120	0,030	0,117	— 0,007
0,2	0,105 0,120 0,120	0,015	0,115	— 0,009
0,3	0,117 0,120 0,120	0,003	0,119	— 0,005
0,4	0,125 0,125 0,123	0,002	0,124	0

Je kleiner die Einwaage, desto größer die Streuung und desto stärker macht sich auch der jeweilige Schwefelverlust bemerkbar. Bei Einwaagen von 0,4—0,5 g werden erfahrungsgemäß mit einer Streuung von $\pm$ 0,001% S übereinstimmende Werte erhalten. In diesem Rahmen bewegen sich die Analysen der 0,01—0,20% S enthaltenden Proben — dem weitaus überwiegenden Anteil der Schwefelgehalte der gangbaren Eisensorten entsprechend. Bei höheren S-Gehalten kommt es manchmal zu Nebelbildungen, wobei ein Teil des Schwefels die Wasserstoffperoxydvorlage als SO_3-Nebel verläßt. Diese Nebel lassen sich bekanntlich beim bloßen Durchleiten durch wäßrige Flüssigkeiten überhaupt nicht absorbieren[3]. In geringer Menge beeinflussen sie das Analysenergebnis kaum, da sie schon in analytisch nicht erfaßbaren Spuren sichtbar sind. Größere Nebelbildungen geben jedoch bis 20% zu niedrige S-Werte. In diesem Falle reinige man das Porzellanrohr sorgfältig von Eisenoxydstaub, welcher die SO_3-Bildung katalytisch begünstigt, oder wechsle es durch ein neues aus.

Verschlackte Rohre halten häufig Schwefel zurück, ein Verlust, der jedoch bei der Einzelbestimmung noch nicht zum Ausdruck kommt. Nach längeren Analysenserien sammelt sich dieser Schwefel aber an und es kann vorkommen, daß er dann bei der Verbrennung einer wenig S enthaltenden Probe plötzlich frei wird, wodurch zu hohe Werte entstehen. Deshalb stoße man verschlackte Rohre rechtzeitig ab. Eine

weitere Fehlerquelle kann dadurch entstehen, daß Feuchtigkeitsreste auf dem Wege vom Verbrennungsrohr zum Absorptionsgefäß für SO_2 auftreten, besonders dann, wenn die Flüssigkeit bei unrichtiger Handhabung des Niveaugefäßes erheblich über den Stand in A_1 gegen G_1 zurückgestiegen ist. In diesem Falle werden die Säurereste durch Lüften des Hahnes 1 nicht immer restlos erfaßt; man muß die Probe verwerfen und die Zuleitung mit Methylalkohol ausspülen, den man anschließend mit dem trockenen Sauerstoff verbläst. Dies ist auch erforderlich, wenn die Apparatur längere Zeit außer Betrieb war oder ein neu zusammengestelltes Gerät in Betrieb genommen wird.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß das Verbrennungsverfahren einen sehr reinen Sauerstoff verlangt, dessen Qualität jeweils durch eine Blindprobe nachzuprüfen ist. Er darf keine sauren Bestandteile enthalten (ein durch organische Chlorverbindungen verunreinigter Sauerstoff gab nach der Verbrennung im Marsofen HCl-Dämpfe!) und muß hochprozentig sein, damit die Verbrennung mit der in der Arbeitsvorschrift geforderten Intensität vor sich geht.

Bestimmung des Mangans.

Zur Manganbestimmung verwenden wir vorzugsweise das bekannte Silbernitrat-Persulfat-Verfahren nach Procter-Smith[4], das sich aber nach unseren Erfahrungen in der Ausführungsform, wie es als Schnellverfahren in der Literatur beschrieben ist, keineswegs allgemein mit Erfolg anwenden läßt. Nach der Arbeitsvorschrift des Chemiker-Ausschusses des V.D.Eh.[5] werden 0,2 g Späne nach Lösen in 15 ml Salpetersäure 1 + 1 mit 50 ml $AgNO_3$-Lösung (1,7 g/l) und 2 ml 50%iger Ammonpersulfatlösung 5 min bei etwa 60° oxydiert; nach Abkühlen, Verdünnen und Ausfällen des Silbers mittels NaCl wird sofort mit Arsentrioxydlösung bis zum Verschwinden der Permanganatfarbe titriert. Da die Titration nicht genau stöchiometrisch vor sich geht, ist Titerstellung mit einer Normalprobe von bekanntem Mangangehalte erforderlich.

Wir haben nun — besonders bei der Mn-Bestimmung in Roh- und Gußeisen und in C-reichen Stählen — wiederholt feststellen müssen, daß die Lösung nach beendigter Oxydation statt des satten MnO_4^--Violetts eine eigenartige Mischfarbe aufwies; in diesen Fällen fanden wir stets zu wenig Mangan. Die Störung wird durch den ausgeschiedenen Kohlenstoff und durch andere oxydierbare organische Substanzen hervorgerufen, welche einen Teil des gebildeten Permanganats verbrauchen und selbst in Spuren die vollständige Oxydation des Mangans zu MnO_4^- verhindern können. Die Mißfärbung tritt selbst nach Filtration des Ungelösten auf, da das salpetersaure Filtrat noch unverbrannte organische Substanz enthalten kann. Überhaupt wird die Entwicklung des

Permanganats weniger durch den festen Kohlenstoff als durch die *gelöste* organische Substanz gestört, wie folgender Vergleichsversuch zeigt: Filtriert man eine geringe Mn^{++}-Mengen enthaltende salpetersaure Lösung über ein Papierfilter, so entsteht nach der Oxydation mit Persulfat eine Mischfarbe, während die unfiltrierte Lösung das satte Violett ergibt. Nachdem auch der Ersatz der Salpetersäure durch das Säuregemisch H_2SO_4-H_3PO_4-HNO_3 nach der Arbeitsvorschrift des Bureau of Standards und der Carnegie Steel Co.[6] nicht zum Erfolge führte, gingen wir dazu über, die Lösungen nach Filtration vom ausgeschiedenen Kohlenstoff stets mit *konzentrierter Schwefelsäure abzurauchen*. Tatsächlich wird dadurch jene organische Substanz, welche die MnO_4^--Bildung hemmend beeinflußt, restlos zerstört*.

Im Interesse der anschließenden Mn-Bestimmung darf die Probe nach dem Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure nicht mehr mit Salzsäure behandelt werden, d. h., der schwefelsäurefeuchte Salzkuchen muß mit Wasser allein in Lösung gebracht werden. Dies gelingt, wenn zur Lösung der Eisen- oder Stahlprobe ausschließlich Salzsäure, somit keine oxydierende Säure oder sonstige Oxydationsmittel angewandt wurden, da sich der Salzkuchen nur dann ohne Schwierigkeit in heißem Wasser löst, wenn er im wesentlichen aus Ferrosulfat besteht.

Im einzelnen gehen wir wie folgt vor:

Mn-Bestimmung ohne Abscheidung der Kieselsäure: 0,2 g Probe werden bei mäßiger Wärme in 15 ml Salzsäure 1+1 gelöst; die Lösung wird nach Verdünnen mit der gleichen Wassermenge in einen breithalsigen 500-ml-ERLENMEYER-Kolben vom ausgeschiedenen Kohlenstoff filtriert. Bei C-armen Proben (Stahl mit weniger als 0,5% C) kann diese Filtration unterbleiben; in diesem Falle wird die Einwaage direkt im 500 ml-ERLENMEYER-Kolben gelöst. Man verdampfe zur Trockene und versetze den Trockenrückstand, welcher nur mehr schwach nach Salzsäure riecht, mit 10 ml Schwefelsäure 1+1; hierauf erhitze man bis zum starken Rauchen (nicht länger). Nach dem Erkalten nimmt man mit 200 ml heißem Wasser auf, kocht zwecks Lösung der Sulfate kurze Zeit, versetzt die Lösung mit 2—3 ml annähernd 0,1 n Silbernitratlösung und mit nicht mehr als 5 ml möglichst frisch bereiteter kaltgesättigter Ammoniumpersulfatlösung** und erhitzt zum Kochen. Noch vor dem Kochen bildet sich MnO_4^-. Nach Vertreiben des überschüssigen Sauerstoffes***

* Die Erfahrungen wurden von der Bestimmung geringer Mn-Mengen in organischen Farbstoffen übernommen; dabei gelingt es erst nachwiederholtem Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure das gesamte Mangan nach PROCTER-SMITH zu erfassen.

** Man soll die Ammoniumpersulfatlösung niemals zur *kochenden* Lösung zusetzen, da der Sauerstoff dabei entweicht und so der Oxydation des Mangans verlorengeht. Auch kann die Lösung dabei überschäumen. *Kaliumpersulfat* ist hingegen in fester Form in die heiße Lösung einzutragen, da das Salz schwerer löslich und schwerer zersetzlich ist.

*** Man darf die Lösung nicht zu weit eindampfen, da sonst MnO_4^--Verluste durch zu hohe Säurekonzentration entstehen können; der Wasserzusatz ist so bemessen, daß etwa 50 ml verdampfen können, ohne daß MnO_4^--Reduktion eintritt. Der Sauerstoff ist jedoch schon nach etwa 30 ml ausgetrieben. Es empfiehlt sich, den Wasserstand zur Kontrolle mit einer Marke zu versehen.

(erkenntlich daran, daß beim Umschütteln keine kleinen Gasblasen mehr entweichen) läßt man in fließendem Wasser *vollständig* erkalten und titriert dann mit arseniger Säure bis zum gelbgrünen Umschlagspunkt*.

Zur Titration verwende man eine 5 ml fassende, in 0,01 ml geteilte Mikrobürette, am besten eine Einsteckbürette mit automatischer Nachfüllung. Die schwefelsaure As_2O_3-Lösung zeige pro Milliliter etwa 0,0003 g Mn an. Bei einer Einwaage von 0,2 g entspricht eine Bürettenfüllung rund 0,75% Mn. Bei der Titration entfärbe man zuerst rasch bis nahe zum Umschlagspunkte, wobei die Probelösung kräftig geschüttelt werden muß und lasse dann noch 1—2 Tropfen arsenige Säure zufließen, bis der gelbgrüne Umschlagspunkt erreicht ist. Ein Tropfen der Mikrobürette entspricht 0,04 ml Titrationsflüssigkeit oder 0,006% Mn bei 0,2 g Einwaage. Fehlerstreuung $\pm$ 0,006% Mn. Vor jeder Analysenserie ist der Titer der arsenigen Säurelösung mittels einer Normalprobe von bekanntem Mn-Gehalte, welche wie die anderen Proben behandelt worden war, festzulegen, da er nicht konstant ist. Die Methode kann bis zu einem Gehalte von 1% Mn oder wenig darüber angewandt werden; bei höheren Prozentsätzen arbeite man nach Volhard.

Bemerkungen zur Entfernung des Katalysators Ag^+ mittels Cl^-. Nach vorstehender Arbeitsweise darf die Beseitigung des Silbers durch Fällung mit NaCl unterbleiben, da man nach der durch das Abrauchen mit Schwefelsäure garantierten vollständigen Entfernung der organischen Substanz den überschüssigen Sauerstoff verkochen kann, ohne MnO_4^--Reduktion befürchten zu müssen. Nach dem üblichen Aufschluß mit Salpetersäure hingegen ist mit der Anwesenheit organischer Substanz zu rechnen; in diesem Falle muß die Lösung im Persulfat-Überschuß erkalten, um MnO_4^--Reduktion hintanzuhalten. In diesem Zusammenhange erscheint die bei der Procter-Smith-Methode für die Oxydation vorgeschriebene Temperatur von 60° verständlich; ihre Überschreitung ist zu vermeiden, um genügend Sauerstoff in Lösung zu behalten. Dessen Wirkung ist dann durch Fällung des Silbers mit NaCl aufzuheben. Tatsächlich erhält man — vollständige Oxydation des Mangans zu MnO_4^- vorausgesetzt — nur dann richtige Werte, wenn die Lösung vor dem NaCl-Zusatze noch Sauerstoff entwickelt.

Von der Notwendigkeit der Ag^+-Fällung enthoben, gewinnt die Methode an Zuverlässigkeit, da keine obere Temperaturgrenze bei der Oxydation beachtet zu werden braucht und die Titration nach neuerlichem Ammoniumpersulfatzusatze zur Kontrolle wiederholt werden kann. Der Hauptvorteil der Ausschaltung des NaCl-Zusatzes liegt jedoch in der Eliminierung einer Gefahrenquelle, die leicht zu niedrige Mn-Werte gibt, nämlich die Reduktion des MnO_4^- durch Cl-Ion. Diese findet sicher statt, wenn die Lösung vor dem NaCl-Zusatze nicht genügend gekühlt worden ist; sie ist selbst bei Zimmertemperatur nicht ausgeschlossen, wie verschiedene Angaben im Schrifttum andeuten, die „eine sofortige Titration nach

* Die Mn-Bestimmung soll nach der Oxydation ohne Verzögerung beendet werden, da verdünnte $KMnO_4$-Lösung bei längerem Stehen an der Luft reduziert werden kann.

dem NaCl-Zusatze" und die Einhaltung des NaCl-Überschusses „in sehr engen Grenzen" fordern.

Reaktion Permanganat-arsenige Säure. Wie S. 419 erwähnt, erfolgt die Titration von MnO_4^- mit arseniger Säure nicht genau stöchiometrisch, weshalb die Titerstellung mit einer Normalprobe von bekanntem Gehalte vorgenommen werden muß. Um festzustellen, zu welcher Wertigkeitsstufe des Mangans die Reduktion des Permanganats unter den Titrationsbedingungen erfolgt, führten wir eine Reihe von Versuchen aus. Der Reduktion des Permanganats mit arseniger Säure zur 2-, 3- bzw. 4wertigen Stufe liegen folgende Gleichungen zugrunde:

$$2\,Mn_2O_7 + 5\,As_2O_3 \rightarrow 5\,As_2O_5 + 4\,MnO \quad (1)$$
$$2\,Mn_2O_7 + 4\,As_2O_3 \rightarrow 4\,As_2O_5 + 2\,Mn_2O_3 \quad (2)$$
$$2\,Mn_2O_7 + 3\,As_2O_3 \rightarrow 3\,As_2O_5 + 4\,MnO_2 \quad (3)$$

Wir titrierten eine Lösung von arseniger Säure bekannten Gehaltes mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung und fanden, daß 3 ml 0,1 n $KMnO_4^-$-Lösung (Mikrobürette) in etwa 10%iger schwefelsaurer Lösung im Mittel 10,20 ml einer As_2O_3-Lösung verbrauchten, die auf Grund der Titration mit 0,1 n Jodlösung 0,983 g As_2O_3 pro Liter enthielt. 1 g As_2O_3 zeigte demnach 0,329 g Mn in Form von Permanganat an. Dieser Titer blieb auch bei der 2—3 fachen Säuremenge konstant.

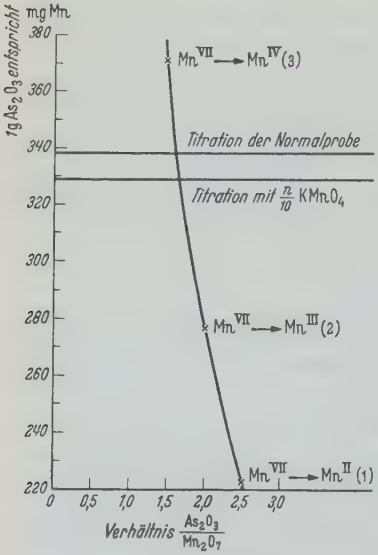


Abb. 2. Diagramm zur Permanganat-Titration mit arseniger Säure.

Nach den obigen Gleichungen bestehen folgende Äquivalenzverhältnisse: 1 g As_2O_3 entspricht nach Gleichung (1) 0,2221 g Mn, nach Gleichung (2) 0,2776 g Mn, nach Gleichung (3) 0,3710 g Mn.

Die Ergebnisse sind in nebenstehendem Diagramm (Abb. 2) graphisch veranschaulicht. Danach geht die Titration von reinem Kaliumpermanganat mit arseniger Säure bis zu einer Stufe zwischen 4- und 3-wertigem Mangan.

Wir prüften nun noch, welche Mn-Menge die arsenige Säure in einer Eisenprobe anzeigt, deren Mangangehalt nach Volhard bestimmt worden war. Wir fanden nach dem S. 420 beschriebenen kombinierten Verfahren in 0,2 g einer 0,51% Mn enthaltenden Probe einen zwischen 3,06 und 3,08 ml arseniger Säure liegenden Verbrauch; danach zeigte 1 g As_2O_3 0,339—0,337 g, im Mittel 0,338 g Mn an (vgl. Diagramm).

Gegenüber der Umsetzung mit reiner 0,1 n Permanganatlösung weist die Umsetzung bei der praktischen Mn-Bestimmung eine kleine Differenz auf, was offenbar auf die geänderten Arbeitsbedingungen (Gegenwart der Eisensalze usw.) zurückzuführen ist; die Reaktion ist noch um ein Weniges zugunsten der Bildung von 4wertigem Mn verschoben*.

In der Literatur angegebene Gleichungen, nach welchen die Reaktion bis zum 3wertigen Mangan verlaufen soll[9], entsprechen mithin nicht dem wahren Sachverhalt.

Wie viele Vergleichsbestimmungen der Arbeitsweise nach S. 420 mit der Volhard-Methode zeigten, sind Konzentrationsunterschiede an Mangan, die durch Gehalte der Proben bis etwa 1,5% Mn bedingt sind, ohne Einfluß, wenn man die Lösungen vor der Titration immer gut kühlt. Bei höheren Mangangehalten empfiehlt es sich, die Volhard-Methode heranzuziehen.

Manganbestimmung nach Abscheidung der Kieselsäure.

Besonders vorteilhaft, weil zeitsparend, arbeitet man, wenn man die Mangan-Bestimmung an die Bestimmung der Kieselsäure anschließt. Man geht dann von einer größeren Einwaage aus (mindestens 1 g) und titriert das Mn in aliquoten Filtratteilen, wodurch die Fehlerstreuung zu kleiner Einwaagen vermieden wird. Auch hier wird mit Salzsäure-Schwefelsäure allein — ähnlich der Arbeitsweise nach Niezoldi[10] — aufgeschlossen und der schwefelsäurefeuchte Salzkuchen ohne HCl-Zusatz mit Wasser aufgenommen. Es sei bemerkt, daß nach diesem Aufschluß bei den bisher untersuchten Proben Roheisen, Gußeisen, Temperguß und nichtlegiertem Stahl keine Si-Verluste durch SiH_4 beobachtet wurden, die ja auch nach L. Schneider und Bauer-Deiss[11] unwahrscheinlich sind. Für das praktische Arbeiten ist es eine große Erleichterung, daß der HCl-H_2SO_4-Aufschluß im Gegensatze zu den oxydierenden Aufschlüssen nicht zum Spritzen neigt, ja das Spritzen läßt sich bei richtiger Durchführung vollständig vermeiden. Man setze die Schwefelsäure jedoch erst nach dem Verdampfen der Salzsäure zu; bei gleichzeitigem Zusatze spritzt der Rückstand vor dem Auftreten der H_2SO_4-Dämpfe! Durch die Aufnahme des Salzkuchens mit Wasser allein wird weiter einer Rücklösung der Kieselsäure vorgebeugt.

Vor der Filtration der Kieselsäure ist allerdings eine besondere Vorbereitung der Filter erforderlich: Sie werden durch Abspülen mit verdünnter, heißer, ammoniumpersulfathaltiger Schwefelsäure von der oxydierbaren löslichen organischen Substanz befreit.

Zur Manganbestimmung sammle man das Filtrat in einem Meßkolben, in den man die Kieselsäure kurz mit heißem Wasser nachwäscht.

* Ähnliche Ergebnisse erhielten bereits A. Travers[7] sowie A. Cohen[8].

Dann setze man den Trichter auf ein anderes Gefäß auf und wasche die Kieselsäure in der üblichen Weise Fe^{+3}- und säurefrei.

Im einzelnen gehen wir wie folgt vor:

1 g Roheisen, Gußeisen oder Stahl wird in einem breiten 250 ml-Becherglas mit 25—30 ml Salzsäure 1+1 übergossen (bei Roheisen und Temperguß 30, bei Stahl und dem übrigen Guß 25 ml) und im mit Uhrglas bedeckten Becherglas bei *mäßiger* Wärmezufuhr gelöst.

Man verdampft auf dem Sandbade vorsichtig bis zu einer braunen Kruste, die nur mehr schwach nach Salzsäure riecht; die Heizquelle ist dabei so einzustellen, daß die Lösungen nicht ins Kochen geraten, da sonst Verluste durch Verspritzen entstehen können; auch können bei zu raschem Verdampfen der Säure gröbere Eisenteilchen ungelöst zurückbleiben. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 15 ml Schwefelsäure 1+1 und erhitzt bis zum starken Rauchen. Zu langes Abrauchen ist zu vermeiden, da sonst schwerlösliche Sulfate entstehen, die sich nach dem Wasserzusatz nicht mehr oder erst nach sehr langem Kochen lösen.

Ist eine Arbeitspause nötig, so schalte man sie jetzt, nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure, ein; bei den folgenden Operationen soll die Kieselsäure zumindest bis zum Trocknen im Filter rasch fertiggemacht werden.

Man versetze den schwefelsäurefeuchten Abrauchrückstand mit 75 ml *heißem* Wasser, spüle die Randkrusten vorsichtig ab, schüttele um, wobei sich die Bodenkruste unter Aufkochen ablöst, und koche zwecks Lösung der Sulfate, was in der Regel nicht mehr als 5 min dauert.

Inzwischen wurden die Filter in den Trichtern zuerst mit wenig heißem Wasser und dann mit heißer, ammonpersulfathaltiger, verdünnter Schwefelsäure gründlich abgespült, damit die Kieselsäure nach Lösung der Sulfate sofort noch siedendheiß filtriert werden kann. Bei Einhaltung vorstehender Arbeitsweise fallen stets gutfiltrierbare Niederschläge an; man verwende „weiche", aschefreie Filter von 11 cm Durchmesser mit den entsprechenden Jenaer Analysentrichtern.

Die Filtrate werden in 250 ml-Kölbchen aufgefangen, in welche die Kieselsäure bis auf ein Gesamtvolumen von etwa 200 ml mit heißem Wasser gewaschen wird. (Anhaftende Rückstände mittels Gummiwischer entfernen.) Nun nimmt man die Kölbchen weg und wäscht die Kieselsäure zuerst mit heißer Salzsäure 1+3 eisenfrei (Verbrauch bis zum Aufhören der $Fe[CNS]_3$-Reaktion etwa 100 ml) und dann mit nicht zuviel kochendheißem Wasser säurefrei (Verbrauch etwa 50 ml). Filter samt Inhalt trocknet man in kleinen flachen Porzellantiegeln (oder Pyrodurtiegeln von 30 mm oberem, 14 mm unterem Durchmesser und 25 mm Höhe) *vollständig*, glüht dann im Tiegelofen bei mindestens Gelbglut und wägt als SiO_2.

Bei genügend hoher Temperatur des Tiegelofens erhält man nach ½stündigem Glühen weiße Kieselsäure. Behandlung mit Sauerstoff (Anfächeln) ist nicht zu empfehlen, weil sich dabei infolge lokaler Überhitzung C-Einschlüsse bilden. Verfärbte Produkte deuten auf ungenügenden Aufschluß mit Salzsäure (zu rasches Verkochen der Säure), auf zu langes Abrauchen mit Schwefelsäure, wodurch unlösliche Sulfate entstehen, oder auf Kohlenstoffreste infolge zu niedriger Glühtemperatur.

Bei richtiger Arbeitsweise macht die bei Parallelproben beobachtete Fehlerstreuung nur wenige Hundertstelprozente aus. Da bei der laufenden Betriebskontrolle auf das Abrauchen der Flußsäure verzichtet werden muß, enthält die Kieselsäure stets etwas Eisenoxyd; dessen

Anteil ist aber in der Regel so gering, daß er etwa den in den Filtraten in Lösung verbleibenden Kieselsäureresten entspricht. Jedenfalls ergaben Kontrollanalysen mit Normalproben von bekanntem Si-Gehalte nach vorstehendem Verfahren nicht über 0,02% Si liegende Differenzen.

Zur Manganbestimmung wird das erkaltete Filtrat im 250 ml-Kölbchen aufgefüllt; 50 ml davon (= 0,2 g) werden in einem 500 ml-Erlenmeyer-Kolben mit breitem Hals mit 150 ml Wasser verdünnt und nach Versetzen mit 5 ml Schwefelsäure 1 + 1, 2—3 ml etwa 0,1 n Silbernitratlösung und höchstens 5 ml gesättigter Ammonpersulfatlösung — wie bei Mangan angegeben — weiterbehandelt.

Die Si-Bestimmung kann — gut filtrierende Abscheidung vorausgesetzt — nach 1 Std. beendet sein; während die Kieselsäure verascht, wird Mn titriert, so daß der Mn-Wert nach derselben Zeit anfällt.

Bestimmung des Phosphors.

Die Bildung des gelben Ammoniumphosphormolybdat-Niederschlages hängt bekanntlich in hohem Maße von der Säurekonzentration und der vorhandenen Phosphormenge ab. Die nachstehend beschriebene Arbeitsweise (mit kleinen Einwaagen) bewährte sich bei vielen Untersuchungen von Materialien mit verschiedenem Phosphorgehalt (Roheisen, Grauguß, Temperguß, Stahl) und verschiedener Lösungswilligkeit.

Zur Fällung dient eine ammoniakalische Molybdatlösung: Man löst 100 g Ammoniummolybdat, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, 4 H_2O und 300 g Ammoniumnitrat in Ammoniaklösung (1+1) und verdünnt mit Wasser auf 3 l. 10 ml dieser Lösung sollen zur Neutralisation etwa 40 ml 0,1 n Schwefelsäure mit Phenolphthalein als Indicator verbrauchen.

Arbeitsweise. Man übergießt 0,2 g Grauguß bzw. 0,5 g Stahl, Roheisen, Temperguß in einem weithalsigen 300 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 30—50 ml Salpetersäure 1+1 (für Stahl genügen 30 ml auch bei 0,5 g) und löst anfangs bei mäßiger Wärme, zum Schluß kochend (Dauer 5—15 min).

Ist viel Ungelöstes vorhanden (Roheisen, Grauguß), so verdünne man mit etwa 20 ml Wasser und filtriere in ein gleiches Gefäß, wasche mit heißem Wasser säurefrei (Verbrauch etwa 50 ml) und dampfe bis auf das ursprüngliche Volumen ein (Dauer etwa 15 min).

Bei Anwesenheit geringer Mengen des Säure-Unlöslichen (Stahl) entfällt die Filtration; in diesem Falle setze man die Säurekonzentration im Interesse der anschließenden Oxydation mit $KMnO_4$ durch Zusatz von etwa 10 ml Wasser etwas herab.

Nach Zugabe von 5 ml 3%iger $KMnO_4$-Lösung wird vorsichtig etwa 5 min gekocht, tropfenweise mit wenig Natriumnitritlösung (150 g $NaNO_2$/ l) reduziert und nach Verkochen der Stickoxyde bis etwa 25 ml eingeengt. Diese Einengung ist zur schnellen Ausfällung des Ammonphosphormolybdates nötig; man darf sie aber nicht zu weit treiben, da sonst Kieselsäure ausfällt, welche die anschließende Filtration beeinträchtigt; auch kann sich Eisenoxyd abscheiden, das nur sehr schwer wieder in Lösung geht.

Nach Abnehmen von der Heizquelle fälle man heiß unter Umschütteln mit 15 bis 25 ml der ammoniakalischen Ammoniummolybdat-Lösung (je nach dem zu erwartenden P-Gehalte; bei mehr als 0,5% P darf die Einwaage nur 0,2 g betragen, da bei 0,5 g selbst 25 ml Fällungsmittel nicht ausreichen).

Nach Zugabe des Fällungsmittels schwenke man 1—2 min um, wobei sich die Lösung vom ausgeschiedenen Ammoniumphosphormolybdat trübt. Zu viel Säure verzögert die Niederschlagsbildung, zu wenig Säure begünstigt das Mitreißen von Ferrinitrat. Ist wenig Phosphor vorhanden, so erhält man bei zu hoher Wasserstoffionen-Konzentration überhaupt keine Fällung. Im Interesse einer raschen Niederschlagsbildung, auf die es ja bei der Betriebskontrolle in erster Linie ankommt, nimmt man eher das Mitreißen geringer Fe^{+3}-Mengen in Kauf, als daß man viele Stunden auf die vollständige Ausfällung wartet. Je geringer die P-Menge, desto kleiner muß auch das zur Fällung vorbereitete Flüssigkeitsvolumen sein.

Nach 2 Std kann in der Regel filtriert werden. Läßt man über Nacht stehen, so erhält man bis zu einem Hundertstelprozent höhere Werte.

Man filtriert unter Absaugen mittels einer Wasserstrahlpumpe durch einen Gooch-Tiegel (oberer Durchmesser 35 mm, unterer 22 mm, Höhe 40 mm), in welchem ein Rundfilterchen so eingelegt ist, daß es zwar sämtliche Löcher bedeckt, jedoch am Rande nicht aufgebogen ist. Über dieses Filterchen gießt man soviel Filterschleim, daß es eben bedeckt ist, und saugt hierauf die Probe nach Aufwirbeln des Niederschlags zuerst vorsichtig, dann mit der vollen Kraft der Wasserstrahlpumpe ab. Man wäscht mit verdünnter Salpetersäure und mit neutraler KNO_3-Lösung eisenfrei und mit kaltem Wasser säurefrei (wobei etwa an der inneren Tiegelwand haftende Niederschlagsreste mit einem Gummiwischer auf das Filterchen gespült werden) (Verbrauch etwa 100 ml). Hierauf bläst man das Filterchen mit dem Niederschlag durch den Tiegelboden in das benutzte Erlenmeyer-Kölbchen und wischt etwa im Tiegel vorhandene Niederschlagsreste womöglich ohne Anwendung von Spülwasser mittels Filterpapier trocken ab.

Man löst den Niederschlag in einer angemessenen Menge 0,3 n Natronlauge, läßt zur vollständigen Lösung einige Zeit stehen (5 min), gibt 2—3 Tropfen Phenolphthalein-Lösung und dieselbe Menge 0,3 n H_2SO_4 wie Natronlauge hinzu und titriert unter kräftigem Schütteln mit 0,3 n Natronlauge bis zur Rosafärbung. 1 ml 0,3 n NaOH-Lösung entspricht 0,0004044 g P. Die Menge an vorzulegender 0,3 n NaOH-Lösung richtet sich nach der Menge des Niederschlags; bei Stahl (um 0,1% P) genügen 5 ml, bei Roheisen und Grauguß (0,3—1,0% P) 10--15 ml 0,3 n Natronlauge.

Die Fehlerstreuung beträgt bei gleicher Absetzzeit (mindestens 2 Std) $\pm$ 0,005% P.

Zur Lösung des gewaschenen Ammoniumphosphormolybdat-Niederschlags erwies sich 0,1 n Lauge als zu schwach, besonders dann, wenn der Niederschlag durch scharfes Absaugen allzu dicht am Filter anhaftete; durch Vorlegen des Filterschleimes wird dieses Anhaften zwar etwas gemildert, doch dauert die Auflösung in 0,1 n Lauge noch zu lange. Wir gingen deshalb zur 0,3 n Lauge über, welche den Niederschlag schon nach kurzem Stehenlassen und Umschwenken löst. Allerdings darf die Lauge nicht zu stark durch Waschwasser verdünnt werden.

Wird der gelbe Niederschlag — wie es sonst üblich ist — in Lauge gelöst und gleich anschließend mit Schwefelsäure unter Benutzung von Phenolphthalein als Indicator bis zur Entfärbung zurücktitriert, so erhält man manchmal zu hohe Werte. Dabei titriert man nämlich die in verdünnten Normallaugen stets vorhandene und während der Bestimmung aus der Luft aufgenommene Kohlensäure zur Hälfte mit, da Phenolphthalein schon bei der Bicarbonatstufe von Rot auf Farblos

umschlägt. Wird der Niederschlag jedoch in einem gemessenen Laugenüberschuß gelöst und diese Lösung mit der dieser Lauge äquivalenten Säuremenge versetzt, so kann der die Titration beeinflussende CO_2-Anteil entweichen (Verdünnungen vermeiden!). Anschließend wird mit Lauge bis Rot titriert.

Schnellverfahren zur Bestimmung des Siliciums und Phosphors.

Zur gelegentlichen raschen Bestimmung des Siliciums und Phosphors, besonders zur raschen Beurteilung eines Roheisens, ist der Aufschluß mit *Perchlorsäure* zu empfehlen. Er bietet gegenüber dem Aufschluß mit Salzsäure-Schwefelsäure beachtliche Vorteile: Man kann ohne besondere Aufmerksamkeit wegen der Gefahr des Spritzens eindampfen und abrauchen; der Abrauchrückstand ist in heißem Wasser stets leicht — und zwar nach kurzem Umschwenken — löslich; eine Rücklösung der ausgeschiedenen Kieselsäure ist nicht zu befürchten. Die Kieselsäure fällt stets in leicht filtrierbaren und rasch auswaschbaren Flöckchen an; sie läßt sich nach unseren Erfahrungen rascher weiß brennen als nach Abscheidung mit Schwefelsäure.

Der zur P-Bestimmung allgemein übliche Aufschluß mit Salpetersäure hat den Nachteil, daß die Kieselsäure dabei niemals quantitativ abgeschieden werden kann; auch nach Filtration des Ungelösten verbleibt so viel gelöste Kieselsäure, daß sie durch das ausfallende Ammoniumphosphormolybdat häufig mitgerissen wird und die Weiterverarbeitung des Niederschlags (Filtration, Waschung, Titration) stört*. Man könnte die Kieselsäure mittels Salzsäure oder Schwefelsäure vollständig abscheiden, erschwert aber dadurch die P-Bestimmung, die in HCl- und H_2SO_4-saurer Lösung nicht quantitativ verläuft**.

In $HClO_4$-saurer Lösung hingegen werden quantitative Fällungen erzielt und man kann das Filtrat nach Abscheidung der Kieselsäure mit Perchlorsäure unmittelbar zur P-Bestimmung verwenden.

Als weitere Vorteile sind zu nennen: Die Oxydation des Phosphors zu H_3PO_4 erfolgt schon beim Abrauchen mit Perchlorsäure, so daß die zusätzlichen Operationen der Oxydation mit $KMnO_4$ und der Reduktion des überschüssigen Oxydationsmittels entfallen können; der Einfluß der Säurekonzentration auf die Fällung des Ammoniumphosphormolybdates ist bei Perchlorsäure bedeutend geringer als bei Salpetersäure; der Niederschlag fällt meist körnig und in leicht filtrierbarer und rasch auswaschbarer Form an, wozu die Beseitigung der Kieselsäure wesentlich beitragen mag; die kombinierte Arbeitsweise der Si- und P-Bestimmung kann in $HClO_4$-saurer Lösung in derselben Zeit durchgeführt werden wie die P-Bestimmung in HNO_3-saurer Lösung für sich allein.

* Da die Kieselsäure gewöhnlich Säure einschließt, können zu hohe P-Werte anfallen.

** In H_2SO_4-saurer Lösung selbst nach Zusatz von viel NH_4NO_3 unvollständig.

Im einzelnen gehen wir wie folgt vor:

1. Silicium-Bestimmung: Man übergießt 0,5 g Probe in einem breiten 250 ml-Becherglase mit 25 ml 30%iger Perchlorsäure und erhitzt das Becherglas nach Bedecken mit einem Uhrglase zuerst auf dem Sandbade bis zur vollständigen Lösung der Probe und dann über freier Flamme bis zum Auftreten weißer Nebel. Nun entfernt man das Uhrglas (abtropfen lassen) und läßt noch etwa 5 min kräftig rauchen. Man entnimmt von der Heizquelle, übergießt die sich bildende gelbliche Salzkruste mit 25 ml heißem Wasser, schwenkt um zwecks Lösung der Salze und verfährt im übrigen nach der S. 424 gegebenen Arbeitsweise. Die Behandlung der Filter mit ammoniumpersulfathaltiger, verdünnter Schwefelsäure entfällt hier selbstverständlich. Wird das Filtrat jedoch zur P-Bestimmung verwendet, so darf es nicht mit dem HCl-haltigen Waschwasser vermischt werden; in diesem Falle wird nach vollständigem Ablaufen des Filtrats noch vor der Salzsäurebehandlung mit wenig heißem Wasser nachgewaschen.

2. Phosphor-Bestimmung: Das Filtrat nach der SiO_2-Abscheidung (bei höheren P-Gehalten empfiehlt es sich, es über eine Auffüllung — 100 ml-Kölbchen — aliquot zu teilen) wird auf etwa 50 ml eingeengt (Sandbad), heiß mit 15 ml der S. 425 angegebenen Ammoniummolybdat-Lösung versetzt und dann noch so lange bei mäßigem Erhitzen eingedampft, bis sich auf der Oberfläche die ersten Kriställchen des Niederschlages zeigen. Man läßt zur vollständigen Ausfällung des Niederschlages 1 Std an einem warmen Orte stehen und setzt vor der Filtration 50 ml kaltes Wasser zu, um etwa ausgeschiedene Salze zu lösen. Im übrigen wird nach S. 426 weiterverfahren.

Trotz der wesentlichen Vereinfachung gegenüber anderen Arbeitsweisen steht der allgemeinen Einführung des Perchlorsäure-Verfahrens die Explosionsgefahr beim Arbeiten mit $HClO_4$ im Wege; sie ist jedoch hier dadurch vermindert, daß zur Lösung der Proben verhältnismäßig verdünnte Perchlorsäure angewendet wird und die Säure beim Abrauchen schon große Mengen Salze aufgenommen hat. Wir hatten bisher — bei mehr als 1000 Bestimmungen in verschiedenen Materialien — keinerlei Zwischenfälle, doch ist Vorsicht trotzdem geboten (Arbeiten unter gesichertem Abzug).

Literatur.

[1] Holthaus, C., u. A. Seuthe: Stahl u. Eisen **52**, 445 (1932). — [2] Tashiro: vgl. diese Z. **101**, 237 (1935). — [3] R. Kraus: Angew. Chem. **48**, 227 (1935); vgl. diese Z. **104**, 431 (1936). — [4] Procter-Smith: Stahl u. Eisen **25**, 594 (1905). — [5] Chemiker-Ausschuß des V. D. Eh., Analyse der Metalle, I. Bd., Schiedsverfahren, 2. Aufl., S. 247 (Springer 1949). — [6] Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium Bd. 2, S. 40 (1941). — [7] Travers, A.: vgl. diese Z. **84**, 121 (1931). — [8] Cohen, A.: Rationelle Metallanalyse, S. 157 (Basel: Birkhäuser 1948). — [9] Vgl. z. B. Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium, Bd. 2, S. 37 (1941); H. Biltz u. W. Biltz, Ausführung quantitativer Analysen, 3. Aufl., S. 282 (Leipzig: Hirzel 1940); R. Weihrich, Die chemische Analyse in der Stahlindustrie, 3. Aufl. (31. Bd. der Sammlung „Die chemische Analyse") 1942; Niezoldi, Ausgewählte chemische Untersuchungsmethoden, S. 10 (Springer 1949). — [10] Niezoldi: Ausgewählte chemische Untersuchungsmethoden für die Stahl- und Eisenindustrie, S. 7 (Springer 1949). — [11] Schneider, L., u. Bauer-Deiss Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 59, Teil F, 1, 1941, S. 319. — [12] Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 59, Teil F, 1, S. 376—380.

Dr. R. Kraus, (3b) Ferdinandshof, Wilhelmstraße 130, Krs. Ueckermünde.

Aus dem zweiten chemischen Laboratorium der Ondal GmbH., Hünfeld.

Luminescenzanalytischer Nachweis der Tylose und Alginsäure.

Von
Hans Freytag.

(Eingegangen am 4. Juni 1951.)

Vor einiger Zeit gab E. Weber[1] eine neue Reaktion zum Nachweis von Tylosen bekannt. Sie beruht auf der Kondensation von dem auch aus anderen Polyhexosen durch konzentrierte Schwefelsäure abspaltbaren Oxymethylfurfurol mit capillaraktiven Substanzen. Die gleiche Reaktion läßt sich natürlich ebenso zum Nachweis solcher Stoffe verwerten.

Es schien nun naheliegend, zu untersuchen, ob man bei Verwendung von 2,7-Dioxynaphthalin nicht ebenfalls eine weitere Kennzeichnung von Tylosen erzielen könnte. Dieses Reagens erfreut sich bekanntlich schon längere Zeit analytischer Verwendung. E. Egriwe[2] empfahl es zum Nachweis von Glykolsäure bzw. Oxalsäure; die Reaktion wurde zum Mikronachweis ausgebaut[3], der befriedigende Ergebnisse liefert. In diesen Fällen wertet man die Kondensation eines Aldehyds (nämlich des Formaldehyds) mit 2,7-Dioxynaphthalin zu einer Verbindung (Tetraoxydinaphthylmethan) aus, die sich zu einem Farbstoff oxydiert.

Dahin abzielende Versuche mit Tylose bestätigten die Vermutung. Wir haben darüber bereits ausführlich berichtet[4]; da jedoch die betreffende Abhandlung in türkischer Sprache erscheint, so sei nochmals auf den luminescenzanalytischen Nachweis der Tylose eingegangen und zugleich eine Unterscheidungsmöglichkeit zwischen Tylose und Alginat mitgeteilt, die sich bei Fortführung der Untersuchungen ergab.

Nach Beendung der erwähnten Versuche[4], die übrigens auch zu einer Erweiterung der Weberschen Reaktion auf capillaraktive Substanzen führten, kam uns leider erst vor kurzem eine Veröffentlichung von Richard Neu[5] zur Kenntnis.

In dieser Arbeit werden Farbreaktionen der Tylosen (Celluloseäther und Celluloseglykolat) mit 1,6-, 2,3- und 2,7-Dioxynaphthalinen im Vergleich zu Alginaten beschrieben. Der Autor gelangt zu dem Ergebnis, daß es mittels dieser Farbreaktionen sicher möglich sei, Alginate und Tylosen voneinander zu unterscheiden. Die ersteren liefern mit den Dioxynaphthalinen „keine eindeutigen Farbreaktionen", die Tylosen (KN 2000, HBR, Cellutone) je nach Dioxynaphthalin erdbeerrote, kirschrote und Cyclamen-Färbungen. Diese Unterscheidung ist aber nach unseren Feststellungen *nicht möglich,* da tatsächlich die erwähnten Farbreaktionen viel zu geringfügige Verschiedenheiten bei Tylose und Alginat

aufweisen, indem nämlich letzteres nur eine etwas ins Bräunliche spielende Färbung ergibt. Der von R. Neu ebenfalls mitgeteilte neue Nachweis von Alginat, beruht darauf, daß Alginat nach Umwandlung in das Ammoniumsalz im Reagensglas einer Trockendestillation unterworfen wird, wobei die Dämpfe einen mit alkalischer Nitroprussidnatrium-Lösung getränkten, das Reagensglas verschließenden Wattebausch blaugrün verfärben. Der Nachweis ist zwar sicherlich für eine Unterscheidung gegen Tylosen geeignet, aber recht umständlich.

In unserer zitierten Arbeit[4] haben wir die Farbreaktion mit der Betrachtung im filtrierten UV kombiniert und dabei gefunden, daß das Kondensationsprodukt von 2,7-Dioxynaphthalin und Oxymethylfurfurol eindeutig citronengelb fluoresciert. Unter gleichen Bedingungen zeigt sich bei Alginat eine von der *citronengelben* Fluorescenz deutlich unterscheidbare *braungelbe* Fluorescenz, die eine Verwechslung nicht zuläßt. Dies besonders dann nicht, wenn man, wie bei Farbreaktionen allgemein üblich, stets Vergleichsproben heranzieht.

Versuchsteil.

Als Reagens benutzt man eine stets frisch zu bereitende Lösung von 0,01 g 2,7-Dioxynaphthalin (E. Merck, Darmstadt) in 100 ml konzentrierter Schwefelsäure (p. a., E. Merck, Darmstadt).

Die Feststellung der Fluorescenzen erfolgte mit der bekannten Analysenquarzlampe „Original Hanau".

Zur Durchführung des Nachweises unterschichtet man die wäßrige Tylose- oder Alginatlösung, etwa 0,5 ml, mit der gleichen Menge Reagenslösung. Gegenüber den Angaben in der früheren Mitteilung[4] sind die jetzt empfohlenen Mengen völlig ausreichend. Dann läßt man, gegebenenfalls unter ganz leichtem Schütteln ohne die beiden Schichten zu vermischen, etwa 20—25 min lang im gedämpften Licht oder Dunkeln stehen. Je nach Tylose- oder Alginatsorte tritt sofort oder später ein cyclamenfarbiger (rotvioletter) Ring an der Trennschicht auf. Der Reagenszusatz hat am besten längs der Glaswandung des Probierröhrchens zu erfolgen, damit nicht in der wäßrigen Phase Substanz ausfällt und die über der Grenzfläche befindlichen Lösungsanteile an ihr verarmen. Das leichte vorsichtige Schütteln fördert die Ausbildung der Färbungszone sehr.

Nach einigem Stehen erscheint, bei Lösungen beider Substanzen, beim Erwärmen im Wasserbad (95° C), die erwähnte Farbzone, doch treten hierbei stärkere Zersetzungen auf, deren Produkte die spätere luminescenzanalytische Beobachtung außerordentlich stören. Daher muß man stets dem bei Raumtemperatur stattfindenden Reaktionsablauf den Vorzug geben.

Sobald die Färbungen genügend entwickelt sind, vermischt man die Schichten durch kräftigeres Schütteln. Die gesamte Lösung zeigt dann eine rotviolette (oder Cyclamen-)Färbung, im Falle der Alginate mit einem etwas bräunlichen Stich, der aber keineswegs immer so deutlich ist, daß man von einer „eindeutigen" Reaktion zur Unterscheidung von Tylose sprechen könnte. Im allgemeinen sind die Färbungen bei Tylose und Alginsäure fast gleich.

Der Probelösung fügt man nach dem Umschütteln 1 ml destilliertes Wasser zu. Zweck dieser Maßnahme ist die sichere Auslöschung der dem frischen Reagens eigentümlichen, leuchtend weißlichgrün-gelblichen Fluorescenz. Davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man unter der Analysenquarzlampe die angewandte

Reagensmenge mit einer der gesamten restlichen Flüssigkeit entsprechenden Wassermenge verdünnt. Es ist also in diesem Falle nicht erforderlich, die gelbe Farbe und Eigenfluorescenz des Reagenses vorher durch kurzzeitiges Erwärmen zum Verschwinden zu bringen, wie nach F. Feigl (a. a. O.) beim Glykolsäurenachweis es notwendig erscheint.

Beobachtet man die Probe noch unvermischt unter der Analysenquarzlampe, so erkennt man, wie sich in der wäßrigen Phase von der Trennfläche weg bei Tylose eine charakteristische citronengelbe, bei Alginsäure jedoch eine braungelbe Luminescenz entwickelt. Die Heranziehung der Fluorescenz bei Reaktionen mit 2,7-Dioxynaphthalin zur näheren Kennzeichnung eines Nachweises ist für Milch-, Äpfel- und Weinsäure bekannt (vgl. F. Feigl, a. a. O. S. 434). Die erzielten Fluorescenzen sind grün, die im Tageslicht beobachtbaren Färbungen gelb (Milchsäure) bzw. olivgrün (Weinsäure). Dies ist zu beachten, weil in gewissen Zubereitungen neben Tylosen oder Alginaten Milch- oder Weinsäure anzutreffen ist.

Die Empfindlichkeit auch des luminiscenzanalytischen Nachweises ist nicht von der Größenordnung, die man sonst vielleicht von einem solchen erwarten könnte. Immerhin lassen sich aber mit Sicherheit noch 1,25 mg Tylose oder Alginat feststellen bzw. unterscheiden. In der Praxis kommt man wohl kaum in die Lage, geringere Mengen identifizieren zu müssen, weil im allgemeinen diese Quell- und Bindemittel doch bei höheren Konzentrationen angewandt werden. R. Neu (a. a. O.) nennt als untere Grenze 0,2%. Zweckmäßig erwies es sich, beim Nachweis von etwa 1,25 mg etwas abweichend zu verfahren: 0,5 ml der zu prüfenden Lösung versetzt man mit 0,3 ml Reagens und läßt bei Raumtemperatur etwa 50—60 min stehen. Es entwickelt sich eine im allgemeinen sehr schwache rotviolette Färbung. Nach dem Umschütteln und Versetzen mit 0,5 ml Wasser tritt bei Tylosen eine schwach gelbliche Fluorescenz auf, während hingegen Alginate keine Fluorescenz mehr zeigen. Zur Erhärtung des Befundes engt man gegebenenfalls etwa 1,5 ml Prüflösung auf dem Wasserbade ein und verfährt erneut wie angegeben. Selbstverständlich kann man auch die entsprechende Menge Tylose oder Alginat als solche nehmen und sie vor Zusatz des Reagenses bis zu 0,5 ml mit Wasser versetzen.

Nachstehend einige Beispiele:

	Nachgewiesene Substanzmenge			
	2,5 mg		1,25 mg	
Material*	Färbung	Fluorescenz	Färbung	Fluorescenz
Cohäsal IS	sofort rotviolett	braungelb	erst nach längerer Zeit rotviolett	keine
Cohäsal IH	etwas später rotviolett	braungelb	etwas stärker rotviolett n. längerer Zeit	keine
Tylose KN 2000	nach einigen Min. stark rotviolett	kräftig citronengelb	nach längerer Zeit stärker rotviolett als Alginat	schwach citronengelb
Tylose HBR	nach einigen Min. etwas schwächer rotviolett	etwas schwächer citronengelb	stärker rotviolett als Alginat aber schwächer als KN 2000	schwach citronengelb

* Die Cohäsale stammen von der Firma H. Lauc. Hamburg, die Tylosen von Kalle & Co., Wiesbaden-Biebrich.

Die beschriebene Methode leistete im Falle kosmetischer Präparate bei Identifizierungen bereits gute Dienste.

Zusammenfassung.

Mit Hilfe von 2,7-Dioxynaphthalin-Schwefelsäure-Reagens sind Nachweis und Unterscheidung von Tylosen und Alginaten luminescenzanalytisch in einfacher Weise und mit praktisch ausreichender Empfindlichkeit möglich.

Literatur.

[1] Weber, E.: Fette u. Seifen **52**, 477 (1950). — [2] Egriwe, E.: Diese Z. **89**, 123 (1932). — [3] Feigl, F.: Qualitative Analyse mit Hilfe der Tüpfelreaktionen. 3. Aufl. Leipzig 1938. S. 433, 434, 436. — [4] Freytag, Hans: Kimya ve Sanayi 1951 (im Druck). — [5] Neu, Richard, Dtsch. Lebensm.Rdsch. **1950**, 207.

Dr. H. Freytag, Fulda, Löherstr. 13.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur. Gaston Charlot und R. Gauguin: *Les méthodes d'analyse des réactions en solution.* VIII, 328 Seiten mit 242 Abbildungen. Verlag Mason et Cie., Paris 1951. Preis brosch. 2200 ffr.

Die Verfasser beschreiben in diesem Buch die wichtigsten Analysenmethoden mit Hilfe von Reaktionen in Lösungen. Zunächst behandeln sie die verschiedenen Typen dieser Reaktionen wie Oxydation und Reduktion, Komplexbildung sowie die Neutralisation. Daran schließt sich die Besprechung der Konzentrationsänderungen im Verlauf dieser Reaktionen, die Bestimmung der Konstanten sowie eine Charakterisierung der verschiedenen Titrationskurven. Sodann folgt die Besprechung der Anwendung der Methoden unter Benutzung vieler neuzeitlicher Apparaturen. Erörtert werden zahlreiche physikalisch-chemische Verfahren, vor allem der Spektrophotometrie, Potentiometrie, Elektrolyse, Polarographie, Konduktometrie. Vorwiegend werden die theoretischen Grundlagen erörtert, ebenso wird erstrebt, die allgemeinen Verwendungsmöglichkeiten durch sorgfältige Interpretation der Ergebnisse hervorzuheben. So wird unter Verwendung von bestimmten, aus der Literatur ausgewählten Beispielen ein umfangreicher Überblick über diese Verfahren gegeben, der zu ihrer weiteren Anwendung anregt. Infolge der zahlreichen Literatur- und Zahlenangaben sowie der übersichtlichen Anordnung des Stoffes kann das Buch jedem, der diese Verfahren verwendet, zur Benutzung empfohlen werden.

Gerhard-Otfried Müller: *Praktikum der quantitativen chemischen Analyse.* VI, 393 Seiten mit 42 Abbildungen. Verlag S. Hirzel, Leipzig 1951. Preis geb. 16.50 DM.

Zunächst werden in einem allgemeinen Teil die Grundlagen der gravimetrischen, volumetrischen, elektrochemischen und colorimetrischen Analyse besprochen. Dabei werden sowohl ihre theoretischen Grundlagen als auch die dazu benötigten

Geräte sowie die Arbeitsweisen und die Arten der Berechnung erörtert. In dem speziellen Teil werden die Elemente in der Reihenfolge der bekannten analytischen Gruppen der qualitativen Analyse hinsichtlich ihrer Bestimmungsmöglichkeiten abgehandelt. Es folgen bei dem einzelnen Element die gewichtsanalytischen, maßanalytischen, elektrometrischen und colorimetrischen Methoden unmittelbar hintereinander, daran schließen sich wichtigere Trennungen von zwei und mehreren Elementen. Dagegen sind spezielle Trennungsverfahren wie für Legierungen, Erze usw. nicht aufgeführt, da der Benutzer sich die Trennungsvorschriften selbst ausarbeiten soll. Dadurch, daß vielfach auf bereits vorher mitgeteilte Verfahren hingewiesen werden kann, ist durch diese Anordnung erreicht worden, daß eine sehr große Zahl von Verfahren angeführt werden konnte, wobei neben klassischen auch zahlreiche neuzeitliche Methoden berücksichtigt wurden. Die Angaben für die einzelnen Bestimmungen sind abgesehen von den wichtigeren Verfahren verhältnismäßig kurz gehalten, dafür finden sich jedoch Hinweise auf die wichtigere Literatur, deren Benutzung namentlich für den Anfänger empfohlen wird. Dieses Vorgehen ist sicherlich vielfach begrüßenswert, hindert jedoch denjenigen, der diese Literatur nicht in greifbarer Nähe hat, wie es heute infolge der vernichteten Bibliotheken nicht selten ist.[1] Ohne Frage ist in klarer, übersichtlicher Form eine Fülle von Material zusammengetragen worden, so daß auch der erfahrene Analytiker das Buch gern benutzen wird.

E. B. Sandell: *Colorimetric Determination of Traces of Metals*; Bd. 3 der Reihe Chemical Analysis. 2. Auflage. XIX, 673 Seiten mit 85 Abbildungen. Verlag Interscience Publishers New York 1950. Preis 9,00 $.

Das ungemein klar geschriebene und übersichtlich angeordnete Buch enthält in einem ersten Teil allgemeine Angaben über die colorimetrischen Methoden der Spuren-Analyse. Zunächst werden nach Hinweis auf die bei der Spurensuche zu beobachtenden Vorsichtsmaßregeln die Methoden der Abtrennung und Isolierung der geringen Substanzmengen, dann die Möglichkeiten ihrer colorimetrischen und spektrophotometrischen Bestimmung besprochen. Behandelt werden die Empfindlichkeit, die Fehlerquellen, die Reproduzierbarkeit der einzelnen Verfahren sowie Hinweise auf die zur Verfügung stehenden Apparate. Schließlich folgen allgemeine Angaben über die colorimetrischen Reagenzien. Daran schließt sich ein spezieller Teil, in dem für jedes einzelne Element die Abtrennung, die Bestimmungsmethoden und Beispiele für die praktische Anwendung mit ausführlichen Literaturangaben mitgeteilt werden. Dabei werden sowohl die Verfahren für Stahl und Hüttenprodukte, Silicate, Böden, Wasser als auch biologische Materialien besprochen. Das Buch kann also einem großen Kreis von Benutzern bestens empfohlen werden.

A. Gehring.

Für die analytisch wichtigen anorganischen und organischen Komplexverbindungen gibt C. Mahr[2] Hinweise. So werden behandelt die Reihenfolge der Zusätze, die Möglichkeit von Umlagerungen (z. B. bei cis-trans-Isomerie mit Farbänderung), der Beschwerungseffekt, der Verteilungskoeffizient (etwa von Dithizon in verschiedenen Lösungsmitteln), die Verschiebung des Redoxpotentials (Eisen[II] ist in Gegenwart von Fluor- oder Phosphat-Ion ein viel stärkeres Reduktionsmittel), Tarneffekt, Zerlegung durch stärkere Komplexbildner (Fluor-Komplexe durch Borsäure) usw.

Die Kenntnis der nur für eine geringe Zahl reversibler Komplexe bekannten Komplexkonstanten wäre für die Beurteilung von Komplexbildnern und für theoretische Berechnungen etwa von Titrationskurven von Bedeutung. Ausbaufähig

[1] Vgl. auch Chemiker-Ztg., ehemals Köthen, **75**, 370 (1951).

[2] Angew. Chem. **62**, 251 (1950).

ist die Verwendung von Komplexbildnern u. a. für die Grenzstromtitration, für polarographische Bestimmungen, für chromatographische Trennungen einschließlich der Papierchromatographie. Zahlreiche Literaturhinweise erleichtern das Studium der einzelnen Fragen.

Auf ihre Verwendbarkeit als Adsorptionsindikatoren für die Titration von Thiocyanat mit Silbernitrat hat R. C. Mehrotra[1] in Fortführung früherer Arbeiten[2] sechs weitere Farbstoffe untersucht. Am besten geeignet ist danach *Tetrajodphenolsulfophthalein*[3], mit dem bei einem p_H-Wert von 2—4,5 noch in 0,002 n Lösungen ein scharfer Endpunkt (gelb-blau) erkennbar ist. Der Indicator wird als 0,2%ige alkoholische Lösung angewendet. *Fluorescein* ist in saurer Lösung und bei Konzentrationen von unter 0,02 n nicht geeignet. *Dichlorfluorescein* ist bis herab zu einem p_H-Wert von 4 und in 0,01 n Lösungen gut brauchbar. *Bromkresolgrün* gibt sehr scharfen Endpunkt im p_H-Bereich 4—6 für Lösungen, die nicht verdünnter sind als 0,02 n, *Nitrazingelb* und *Chlorphenolrot* sind nur in eben ammoniakalischer oder neutraler Lösung zu verwenden.

Durch die Einführung von Methylgruppen und anderen Substituenten in 1,10-Phenanthrolin lassen sich, wie W. W. Brandt und F. Smith[4] in systematischen Untersuchungen zeigten, die physikalischen Konstanten seiner Eisenkomplexverbindungen in zum Teil bemerkenswerter Weise variieren. So wurde u. a. festgestellt, daß das Redoxpotential von nicht substituiertem Ferroin in 0,1 n saurer Lösung von 1,10 Volt durch die Einführung von 4 Methylgruppen in die 3, 4, 6, 7-Stellung auf 0,84 Volt sinkt. Der Wert für den molekularen Extinktionskoeffizienten des Ferroins steigt von 11,100 (Maximum der Absorption bei Wellenlänge 510 mμ) auf 14,500 beim 4, 5, 7-Trimethyl-1,10-Phenanthrolin-Eisenkomplex (Maximum der Absorption bei Wellenlänge 517 mμ). Eine Substitution in 4,7-Stellung hat eine größere Wirkung als eine solche in die 5, 6- oder 3,8-Stellung.

A. Eichler.

Zum Nachweis von Hydroxylamin (A), Hydrazin (B) und Ascorbinsäure (C) in alkalischer Lösung benutzen F. Feigl und M. Steinhauser[5] die Reduktionswirkung auf Kupfer(II)-verbindungen sowie auf Bleidioxyd- oder Thallium(III)-papier. Ähnlich werden die dunklen Oxyde von Mn(IV), Co(III) und Ni(III) aufgehellt.

Reagens I. Den Niederschlag aus 0,5 n Kupfersulfatlösung und einem kleinen Überschuß frisch bereiteter Kaliumeisen(III)-cyanidlösung löst man mit Ammoniak zu einer grünen Flüssigkeit. 1 Tropfen des Reagenses ergibt mit 1 Tropfen ammoniakalischer Probelösung auf dem Uhrglas einen weißen Kupfer(I)-Niederschlag. Erfassungsgrenzen und Grenzkonzentrationen von A: 0,2 μg bei 1 : 250000; von B: 0,3 μg bei 1 : 150000; von C: 0,5 μg bei 1 : 100000.

Reagens II. Zur Mischung aus 0,5 n Kupfersulfatlösung und etwas mehr als dem gleichen Volumen n Natriumpyrophosphatlösung setzt man ein paar Tropfen einer gesättigten acetonischen Lösung von p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin. 1 Tropfen des Reagenses ergibt mit 1 Tropfen ammoniakalischer Probelösung auf Filtrierpapier einen orangeroten Tüpfelfleck von Kupfer(I)-salz. Erfassungsgrenzen und Grenzkonzentrationen von A: 0,02 μg bei 1 : 2500000; von B: 0,1 μg bei 1 : 500000; von C: 0,5 μg bei 1 : 100000.

---

[1] Analytica Chimica Acta **4**, 38 (1950).

[2] Vgl. diese Z. **130**, 446 (1949/50).

[3] Über die Anwendung von Tetrajodphenolsulfophthalein als Adsorptionsindikator für Halogen-Titrationen mit Quecksilber(I)-Salz vgl. R. C. Mehrotra, diese Z. **130**, 390 (1949/50).

[4] Analytic. Chemistry **21**, 1313 (1949).

[5] Mikrochemie (Wien) **35**, 553 (1950).

Reagens III. Zur $Na_2CuP_2O_7$-Lösung setzt man einige Krystalle Kaliumrhodanid. Auf schwarzer Tüpfelplatte ergibt 1 Tropfen Reagenslösung mit 1 Tropfen ammoniakalischer Probelösung einen weißen Niederschlag von Kupfer(I)-rhodanid. Erfassungsgrenzen und Grenzkonzentrationen von A: 1,0 μg bei 1 : 50000; von B: 2,0 μg bei 1 : 25000; von C: 2,0 μg bei 1 : 25000.

IV. Bleidioxyd- bzw. Thalliumoxydreagenspapier. Filtrierpapierstreifen taucht man einige Minuten in alkalische 0,005%ige Bleinitrat- bzw. in 0,03%ige Thalliumnitratlösung. Die abgetropften Streifen behandelt man kurz durch Erwärmen mit Bromdämpfen, spült kurz mit Wasser, dann mit verdünntem Ammoniak, wäscht nochmals mit Wasser und trocknet an der Luft. Auf die braunen bis gelblichen Reagenspapiere setzt man 1 Tropfen ammoniakalische Probelösung und vertreibt das überschüssige Ammoniak durch kurzes Erwärmen im Trockenschrank. Hierauf färbt man das Papier durch Baden in halbgesättigter Benzidinchlorhydratlösung blau, damit sich die weißen Tüpfelflecke gut abheben. Erfassungsgrenzen und Grenzkonzentrationen von A: 2,5 μg bei 1 : 20000; von B: 5 μg bei 1 : 10000; von C: 10 μg bei 1 : 5000. H. Zellner.

Polarographie. L. C. Copeland und F. S. Griffith[1] beschreiben *einen sehr einfachen Handpolarographen.* Ausgehend von dem Gedanken, daß unter Einhalten von Standard-Bedingungen nicht die Aufnahme eines vollständigen Polarogramms erforderlich ist, sondern allein die Ermittlung der Stromstärke an bestimmten Potentialpunkten für eine polarographische Analyse ausreicht, wird ein Polarograph erstellt, der aus einer einfachen Brückenanordnung besteht und in einfachster Weise die Galvanometerausschläge bei frei wählbaren Potentialen abzulesen gestattet.

Die Analyse von Spuren Pb und Cd in Reinzink wird ausführlich beschrieben: 20 g Zn werden in 70 ml konz. Salzsäure und 10—15 ml Wasser, evtl. unter Zugabe von 2 Tropfen 3%iger Kobaltchloridlösung gelöst und auf 100 ml aufgefüllt. Polarographiert man diese Lösung nach Belüften mit Stickstoff, so liegt das Halbstufenpotential von Pb bei 0,42 und für Cd bei 0,59 V, gemessen gegen eine Ag/AgCl-Elektrode ohne Überführung. Mittels des Handpolarographen werden die Galvanometerausschläge bei 0,30, 0,50 und 0,7 V gemessen, deren Unterschiede der Pb- bzw. Cd-Stufenhöhe, also auch deren Konzentrationen proportional sind.

Das Verfahren ist bestechend einfach und zeitsparend. In über 260 Analysen einer Standard-Zinkprobe wurde polarographisch ein Bleigehalt von 0,00142% und ein Cd-Gehalt von 0,000897% ermittelt. Durch Elektrolyse wurden 0,0014 bzw. 0,0009% erhalten. Der Fehler der Polarographie ist durch die Ablesegenauigkeit der Galvanometerausschläge gegeben: 1 mm Ausschlag entsprach 0,00011% Pb und 0,000062% Cd. Sn und In verursachen zu hohe Werte, können jedoch durch Einstellen der Lösung auf p_H 5,6 entfernt werden. Die auch von unerfahrenen Hilfskräften bis hinauf zu 0,82% Pb und 0,18% Cd erhaltenen Resultate stimmten mit Elektrolysenwerten sehr gut überein.

Eine erneute Prüfung der Ilkovič-*Gleichung* in neutralen und schwach schwefelsauren *Zinksalzlösungen* haben L. S. Champa und A. Wallach[2] vorgenommen. Danach wird in Übereinstimmung mit Hamamoto[3] und Thanheiser und Maassen[4]

[1] Analytic. Chemistry **22**, 1269 (1950).

[2] Analytic. Chemistry **22**, 727 (1950).

[3] Hamamoto, E.: Coll. Czechosl. Chem. Comm. **5**, 427, 479 (1933); vgl. diese Z. **106**, 54 (1936).

[4] Thanheiser, G., u. G. Maassen: Mitt. KWI Eisenforschg. Düsseldorf **19**, 27 (1937).

bei in üblicher Weise angefertigten Polarogrammen festgestellt, daß bei hinreichender Verdünnung auch in Zn-Lösungen (10^{-4} bis $8 \cdot 10^{-5}$ m) die Ilkovič-Gleichung nicht mehr zutrifft, daß der Diffusionsstrom i_d vielmehr stärker als die Konzentration c ansteigt, auch wenn die Versuchsbedingungen auf das sorgfältigste konstant gehalten werden. Ebenso ist bei geringen Konzentrationen das Quadrat des Diffusionsstroms dem Quecksilberdruck nicht proportional: Der Quotient beider wächst mit sinkender Tropfzahl. Im ungünstigsten Fall ($8 \cdot 10^{-5}$ m Zn^{++}, 3 sec Tropfzeit) wurde das Verhältnis Stufenhöhe: c um fast 20% zu groß und $i_d : \sqrt{h}$ bei Steigerung der Quecksilberhöhe h um 25% um etwa 15% zu klein gefunden. Schwefelsäure bis zu einem Gehalt von $5 \cdot 10^{-3}$ n beeinflußt diese Ergebnisse nicht.

Es wird 0,1 n LiCl-Lösung als Leitsalz verwendet, da hierbei keine störenden Maxima auftreten.

Über die *polarographische Analyse in Glykoläthern* berichten Thomas D. Parks und K. A. Hansen[1]. Äthylenmonoalkyläther (Cellosolven) sind mit Wasser oder Benzin mischbare, an der Quecksilbertropfelektrode nicht reduzierbare Lösungsmittel, die Tetraalkylammoniumhalogenide in hinreichender Menge als Leitsalz aufnehmen. Sie sind darüber hinaus polarographisch beständigere Lösungsmittel als z. B. Dioxan, das nur frisch destilliert zu reproduzierbaren Polarogrammen führt. In Methylcellosolve mit 0,1 n Tetra-n-butylammoniumjodid ist die Stufenhöhe von Naphthalin, sowie von α- und β-Methyl-Naphthalin bei 25° der Konzentration streng proportional. Die Lösungen müssen allerdings 3mal länger als in Wasser mit Stickstoff belüftet werden.

Der *Tetraäthylblei-Gehalt in Benzin* kann in Cellosolve direkt polarographisch ermittelt werden, wenn eine zur Zersetzung des Tetraäthylbleis ausreichende Menge n Salzsäure zugefügt und erwärmt wird. Das Halbstufenpotential liegt, gegen Bodenpotential gemessen, bei — 0,4 V. Die Stufenhöhen sind rund 8mal kleiner als in wäßriger Lösung. Maxima wurden nur beobachtet, wenn Bleiacetat zur Analyse verwendet wurde. Maxima können durch Methylrot unterdrückt werden. Als Puffersysteme kommen in Cellosolve Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bzw. Ammoniumhydroxyd und Tetraäthylammoniumbromid zur Anwendung. K. Cruse.

Zur Durchführung der Bestimmung von Bleitetraäthyl in Benzin lösen K. A. Hansen, Th. D. Parks und L. Lykken[2] 3 ml Probe in genau 10 ml einer etwa 1 n Lösung von Chlorwasserstoffgas in Äthylenglykol-monoäthyläther, erhitzen im 25 ml-Meßkolben aus Borsilicatglas 15—20 min in einem Dampfbad, leiten 5 min lang Stickstoff (150 ml pro Minute) durch die Lösung und polarographieren bei 25° C. Die Quecksilber-Tropfgeschwindigkeit soll 4 sec bei 0,4 V Spannung betragen. Eine Eichkurve umfaßt den Bereich von 0,2—0,5 V. Die Genauigkeit beträgt bei 0,5—8 ml Bleitetraäthyl pro Gallon frischer Mischungen ± 3%. In gealterten Benzinen verursachen Ungesättigte und Peroxyde Abweichungen von etwa 10%.

Ein *Polarograph mit Zeigerablesung für die Bestimmung von Bleitetraäthyl* in Benzin wird von E. B. Offurt und L. V. Sorg[3] beschrieben. W. Schmieden.

Bei der *polarographischen Bleibestimmung in Industrieabwässern* kann nach M. S. Čizevskaja[4] als polarographischer Hintergrund eine normale Ammoniumacetatlösung angewandt werden. — 100—200 ml Wasser werden nach Zugabe

[1] Analytic. Chemistry **22**, 1268 (1950).
[2] Analytic. Chemistry **22**, 1232 (1950).
[3] Analytic. Chemistry **22**, 1234 (1950).
[4] Gig. i. San. H. **9**, 11 (1950) [Russisch].

von geringen Mengen Schwefelsäure auf dem Wasserbad eingedampft. Man benetzt den Rückstand mit starker Salpetersäure, trocknet auf dem Sandbad ein und erhitzt zur Verbrennung der organischen Substanzen im Muffelofen auf 400°. Das erhaltene Bleisulfat wird mit 2 ml n Ammoniumacetatlösung erwärmt und eingedampft. Nach Abkühlen wird Bleiacetat mit 2 ml n Ammoniumacetatlösung ausgelaugt, das Gemisch in das Elektrolysegefäß übergeführt und ein Polarogramm mittels Hg-Tropfelektrode aufgenommen. Die Auswertung der Versuchsergebnisse erfolgt an Hand von Eichkurven. Das Halbwellenpotential von Blei beträgt 0,48 V. Die Methode gestattet eine Bestimmung von 10 μg Pb in 1 ml Lösung. A. Trofimow.

Zur polarographischen Bestimmung von Blei im Harn kann man nach R. W. R. Baker[1] das Blei mit Calciumphosphat oder Calciumoxalat zusammen ausfällen. Der Niederschlag ist im Citratpuffer löslich und die Lösung kann unmittelbar polarographiert werden. Der Verf. beschreibt eine schnelle Methode A und eine genauere Methode B. *Reagenzien:* 0,35 m Ammoniumoxalatlösung. Die Lösung wird durch Essigsäure auf p_H 4,5 eingestellt. Sie wird von Blei durch Zusatz von Calciumchlorid befreit. Citratpuffer: 21,61 g Kaliumcitrat und 7 g Citronensäure werden ad 500 ml in Wasser aufgelöst. Als Siedesteinchen verwendet man Quarzsplitter, die mit Salpetersäure ausgekocht sind und mit Wasser gewaschen wurden.

Ausführung: Der 24 Stunden-Harn wird in mit 10 ml konz. HNO_3 beschickter Flasche gesammelt. Er hat dann p_H 1,2 bis 2,2. Ein Teil der Probe wird mit Ammoniak unter Verwendung von Bromkresolgrün auf p_H 4,4 bis 4,6 gebracht.

Methode A: Zu 25 oder 5 ml dieser Harnprobe gibt man 30 ml 10%ige (1,9 m) Phosphorsäure, 0,3 ml 0,225 m Calciumchloridlösung und 1 ml Ammoniak (D, 0,88). Unter gelegentlichem Schütteln wird nach 20 min zentrifugiert, die Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag mit 0,013 m Natriumphosphatlösung (p_H 7,3) gewaschen, in Citratpuffer gelöst und polarographiert.

Methode B: 25 oder 5 ml des Harns werden mit 0,3 m 0,225 m Calciumchloridlösung und 2 ml 0,35 m Ammonoxalatlösung versetzt und nach 20 min zentrifugiert. Die Flüssigkeit wird abgegossen, der Niederschlag wird in einen Kolben übergeführt, indem man mit Ammoniumoxalatlösung nachspült und nach Zusatz von 0,4 ml 60%iger Perchlorsäure und Quarzsplittern verascht. Die veraschte Lösung wird auf 5 ml aufgefüllt und nach Zusatz von 1 ml 1,9 m Phosphorsäure mit 1 ml Ammoniak (D 0,88) versetzt. Der Niederschlag der Calciumsalze wird abgeschleudert, in Citratpuffer gelöst und auf 2 ml aufgefüllt. Man durchperlt mit Stickstoff, läßt dann den Stickstoffstrom weiter auf die Oberfläche blasen und polarographiert von — 0,3 bis — 0,6 V. Das Blei gibt sich durch eine Potentialwelle bei — 0,49 V zu erkennen. Die Wellenhöhe ist direkt proportional der Bleimenge. Mit Methode A werden bei Zusatzversuchen im Mittel 93%, mit Methode B 96,6% bei 10 bis 2000 μg wiedergefunden. K. Hinsberg.

Eine vereinfachte polarographische Analyse von geläutertem Blei auf metallische Verunreinigungen schlägt D. Cozzi[2] vor. Im Bestreben mit einem Minimum an Vorarbeiten für die Trennung auf chemischem Wege auszukommen, wird folgendes Verfahren angegeben, das mit insgesamt 3 Polarogrammen die Bestimmung von Fe, Cu, Bi, Cd, Zn, Sb und Sn ermöglicht:

Vorbereitung: 2 g Blei werden mit 15 ml Wasser und 3 ml konz. Salpetersäure auf dem Wasserbad gelöst, mit 4 ml Schwefelsäure (Dichte 1,2) versetzt und nach dem Erkalten auf 50 ml aufgefüllt. Durch Filtrieren erhält man eine Lösung,

[1] Biochemic. J. **46**, 606 (1950).

[2] Analytica Chimica Acta (Amsterdam) **4**, 204 (1950).

die soweit bleifrei ist, daß Polarogramme durch den Restbleigehalt nicht gestört werden.

Bestimmung von Fe, Cu, Bi, Cd und Zn: 40 ml des Filtrats werden zur Oxydation von Sb(III) mit einigen Tropfen 0,1 n $KMnO_4$-Lösung versetzt und möglichst weit eingeengt. Der Rückstand wird mit 5—10 ml 2%iger Natriumbitartratlösung und 0,1%iger Methylgelblösung als Indicator angesäuert. Mit 10%iger Natronlauge wird bis zur Orangefärbung neutralisiert ($p_H \sim 3{,}7$). Dann wird mit Wasserstoff belüftet und polarographiert unter Verwendung einer getrennten, an Natriumsulfat gesättigten Mercurosulfat-Elektrode als Anode, wodurch eine vorzeitige Reduktion von Fe vermieden wird. Die Tartratkomplexe werden in der Reihe Fe, Cu, Bi, Pb, Cd, Zn bei — 0,23, — 0,42, — 0,51, — 0,84, — 1,00 und — 1,47 V reduziert. Chlor-Ionen stören die Eisenbestimmung. Sn(IV) und Sb(V) stören so nicht. Maxima können durch Zusatz einiger Tropfen 0,1%iger basischer Fuchsinlösung unterdrückt werden.

Bestimmung von Sb und Sn: 2 g Blei werden mit konz. Schwefelsäure erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser auf 50 ml ergänzt und die Lösung filtriert. Je 20 ml werden sodann für die Sb- bzw. Sn-Bestimmung weitgehend eingeengt.

Zur Sb-Bestimmung wird der Rückstand mit 5 ml einer 0,5 m neutralen Natriumtartratlösung versetzt, die 0,002% basisches Fuchsin enthält. Nach Zugabe von 5 ml einer 5molaren Natronlauge wird mit Stickstoff oder Wasserstoff durchspült und polarographiert. Bei — 0,36 V[1] liegt die Sb-Stufe, die durch Cu mit einem Reduktionspotential — 0,49 V ebensowenig gestört wird wie durch Fe, Bi, Pb, Cd und Zn, deren Reduktionspotentiale noch negativer sind.

Zur Sn-Bestimmung wird der Rückstand in konz Salzsäure aufgenommen und zum Sieden erhitzt. Unter völligem Luftausschluß und unter Wasserstoffatmosphäre wird Sn(IV) mit 1 ml Natriumhypophosphitlösung (1 : 1) und 0,5 ml gesätt. Sublimatlösung so lange zum Sieden erhitzt bis NaCl-Krystalle abgeschieden werden. Nach Abkühlen wird etwas verdünnt, ein wenig 0,1%ige Thymolphtaleinlösung in Alkohol zugefügt und sodann unter Kühlen mit 50%iger Natronlauge, die zur Pufferung 0,5% Borax enthält, bis zur Blaufärbung alkalisiert ($p_H \sim 10{,}5$). Im Polarogramm dieser Lösung ist das Sn an der bei — 0,76 V[2] liegenden anodischen Oxydationsstufe des Tartrats kenntlich. Als Maß der Konzentration dient der Abstand des Diffusionsstroms zur Galvanometer-Nullinie. Tl, Sb, Cu, Bi und Pb stören diese Auswertung nicht.

Doris V. Stage und Ch. V. Banks[3] beschreiben die *Polarographie kleiner Cr-Gehalte in metallischem Calcium*. Cr ist normalerweise an 2 Reduktionsstufen kenntlich, bei — 0,88 bzw. — 1,53 V in 0,1 n KCl-Lösung, gegen die ges. Kalomelelektrode gemessen. Der äußerst geringe Cr-Gehalt (10^{-5} m) und die hohe Ca-Konzentration veranlaßten die Verfasser, eine neue Vorschrift auszuarbeiten, in der Ca als Leitsalz benutzt wird, so daß die Cr-Konzentration nicht weiter verdünnt werden braucht. Unter diesen Umständen erhält man ein Polarogramm mit nur einer Stufe bei — 1,0 V, die aber der Cr-Konzentration direkt proportional ist, wenn die Analyse folgendermaßen ausgeführt wird:

4 g Ca-Metall werden in Wasser vorsichtig in das Hydroxyd übergeführt und mit einem Minimum konz. Salzsäure zum Chlorid umgesetzt. Die Lösung wird auf 50—60 ml verdünnt und nach Zugabe von etwa 0,2 g Sulfanilsäure mit Ammoniak genau auf p_H 3,7 $\pm$ 0,1 eingestellt, da das Polarogramm äußerst p_H-empfindlich ist und von einer ganzen Reihe geprüfter Puffersubstanzen Sulfanilsäure

[1] Gegen gesätt. Kalomelelektrode gemessen.

[2] Gegen gesätt. Kalomelelektrode gemessen.

[3] Analytica Chimica Acta (Amsterdam) 4, 551 (1950).

allein die Cr-Halbstufe nicht beeinflußte. Die Lösung wird auf 100 ml aufgefüllt; 10 ml hiervon werden 35 min lang mit Stickstoff belüftet und dann polarographiert.

Gelatine darf nicht zugesetzt werden, da sie die Cr-Stufe beeinflußt. Der hohe Ca-Gehalt verhindert bereits das Auftreten störender Maxima.

Die besten Resultate werden erhalten, wenn die Stufenhöhe zwischen 20 und 75 mm liegt, was in der Regel durch entsprechend gewählte Empfindlichkeiten leicht eingerichtet werden kann. Die Analysen werden am zweckmäßigsten durch Vergleich mit Eichkurven ausgeführt. Der Fehler beträgt bei 10—250 Teilen Cr je 10^6 Teile Ca maximal 10%.

P. F. Urone, M. L. Druschel und H. K. Anders[1] haben eine *mikropolarographische Bestimmungsmethode für Chrom in Stauben und Nebeln* ausgearbeitet und in mehr als 1000 Betriebsanalysen bereits angewendet.

Als Standardbedingungen wurde eine Tropfzeit von 5,6 sec gewählt und ein Capillardurchmesser, durch den 1,06 mg Hg je Sekunde in 1 n NaOH-Lösung bei offenem Stromkreis fließen. Alle Lösungen wurden vor dem Polarographieren 15 min mit reinstem Stickstoff durchspült.

Auf Filtern bzw. in Wasser oder 1 n Natronlauge oder gar durch elektrische Abscheider wurden Proben gesammelt, die möglichst 5 μg Chrom enthielten. Je nach Wunsch wird sämtliches Chrom oder unlösliches neben in Wasser löslichem Chromsalz getrennt in folgendem Verfahren bestimmt:

Lösungen: Die Cr-haltige Lösung wird neutralisiert mit 1 n Natronlauge und nach Zugabe von etwas überschüssiger Lauge mit 1 ml 30%igem Wasserstoffsuperoxyd auf 150—175 ml Lösung in der Hitze oxydiert. Sodann wird zur Trockne eingedampft. Nach Abkühlen wird mit 10 ml 1 n Natronlauge aufgenommen und gegebenenfalls zentrifugiert. Das Polarogramm der klaren Lösung zeigt bei — 0,85 V gegen ges. Kalomelelektrode die Cr-Reduktionsstufe.

Niederschläge werden auf einem Filter gesammelt. Das Filter wird bei nicht mehr als 550° C verascht. Der Rückstand wird sorgfältig mit 100—200 mg Gemisch von 4 Teilen MgO und 1 Teil Na_2CO_3 gemischt und im Platintiegel 10 min auf 825—850° C erhitzt. Nach Abkühlen werden 10 ml 1 n Natronlauge zugegeben. ½ Std später wird zentrifugiert und die klare Lösung polarographiert.

Die Natronlauge-Konzentration muß möglichst konstant gehalten werden, da sie die Größe des Diffusionsstroms deutlich beeinflußt. Schwefelsäure und Salpetersäure stören im Polarogramm kaum, ebenso Phosphorsäure bei Cr-Gehalten unter 50 mg. 10—100 mg HCl erniedrigen den Diffusionsstrom, Überchlorsäure bei allen Konzentrationen. Natriumsalze gewöhnlicher Säuren stören sehr wenig, Pb, Zn, Cd-Salze jedoch erheblich. Co, Fe, Mn und Ni stören nur dadurch, daß ihre Niederschläge Cr adsorbieren können.

Die untere Nachweisgrenze liegt bei 0,2 μg Cr je ml Endlösung. Ein Vergleich mit Analysen nach bekannten chemischen Verfahren zeigt, daß die Fehler der Cr-Bestimmung innerhalb $\pm$ 4% liegen.

Aluminium läßt sich nach H. H. Willard und J. A. Dean[2] in *Stählen, Nichteisenlegierungen und Mineralien* polarographisch auf $\pm$ 3% genau bestimmen, wenn die von A. Weissler und C. E. White[3] beschriebene Komplexbildung des Aluminiums mit Di-o-oxyazokörpern, am besten mit Pontachrom Violett SW (2-Oxy-α-phenyl-azo-2-naphthol-5-sulfosaures Natrium) ausgenützt wird. Azokörper zeigen im Polarogramm gut definierte Diffusionsströme an. Ist Al zugegen, so teilt sich das Polarogramm des Violett SW in 2 Stufen, die bei $E_{1/2} = 0{,}021$

[1] Analyt. Chemistry **22**, 472 (1950).

[2] Analytic. Chemistry **22**, 1264 (1950).

[3] Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. **18**, 530 (1946); vgl. diese Z. **128**, 336 (1948).

— 0,069 p_H bzw. $E_{1/2}$ = — 0,258—0,058 p_H liegen, gemessen gegen die gesättigte Kalomelelektrode bei 25 ± 0,2°. Die Höhe der 2. Stufe ist der Konzentration von Al streng proportional, die erste zeigt den Überschuß an Violett SW an. Die p_H-Abhängigkeit des Reduktionspotentials wie auch des Grenzstroms verlangt eine Pufferung der Lösung. Die natriumacetat-haltigen Lösungen werden daher mit NaOH bzw. $HClO_4$ auf p_H 4,6 eingestellt. Schwermetall-Ionen stören und werden durch Elektrolyse an Quecksilberkathoden[1] entfernt. Sulfat-, Chlor- und Kalium-Ionen verringern die Genauigkeit der Analyse durch Ausfällen des Farbstoffs. Beryllium stört bis zum 100fachen Betrag des Al-Gehalts nicht. Phosphat kann bis zum 10fachen Gehalt anwesend sein. Mg, Ca, Zn und Mn stören nicht, Ti und V nur wenig. Die Lösungen müssen zur beschleunigten Einstellung des Gleichgewichts 5 min auf 60° erwärmt und 15 min mit Stickstoff belüftet werden, bevor man sie zwischen — 0,1 und — 0,8 V polarographiert. Es werden ins einzelne gehende Vorschriften für die *Untersuchung von Stählen, Bronzen und Mineralien* gegeben.

Ein neues Verfahren für die *polarographische Bestimmung von Kobalt in Legierungen* mit hohem Ni-, Cu- und Fe-Gehalt wird von I. M. Kolthoff und J. I. Watters[2] beschrieben. Das Co(II)-Ion wird nicht mehr wie früher[3] als Kobaltiammin-Komplex in ammoniakalischer Lösung polarographiert, sondern in schwach saurer Oxalatlösung mit PbO_2 zum grünen Trioxalatokobalti-Komplex oxydiert und dann polarographiert. Das Polarogramm zeigt eine Reduktionsstufe, die deutlich vor dem Reduktionspotential fast aller übrigen Oxalato-Metallkomplexe liegt und deren Höhe der Co-Konzentration innerhalb ± 1% direkt proportional ist.

Die Versuchsbedingungen waren: Alle 4,3 sec ein Tropfen, 1,042 mg Hg je Sekunde in 1 m Kaliumoxalatlösung, die 0,2 m an Ammoniumacetat und 0,35 m an Essigsäure war, so daß $m^{2/3} \cdot t^{1/6} = 1{,}311$ $mg^{2/3}$ $sec^{-1/2} \cdot (25 \pm 0{,}1°)$.

Die Lösung, die 2—60 mg Co als Nitrat, Sulfat oder Perchlorat und nicht mehr als 0,6 g Fe in 25 ml enthalten soll, wird mit verdünnter Natronlauge bis zur beginnenden Trübung versetzt. Dann werden 4 ml 50%iger Essigsäure, 10 ml 2 m Ammoniumacetatlösung und 50 ml 2 m Kaliumoxalatlösung zugefügt. 75 ml dieser zuvor auf 100 ml aufgefüllten Lösung werden mit 1 g Mn-freiem PbO_2 unter Schütteln 5 min lang oxydiert, und schnell mehrfach durch dasselbe Filter filtriert. Bei Abwesenheit von V, Cr, Ce(IV) und Mn kann nach Zugabe von 3 Tropfen 5%iger Lösung von Gummiarabicum oder Gelatine je 25 ml, und nach Belüften mit Stickstoff während 3 min direkt polarographiert werden. Bei Abwesenheit anderer Komplexbildner wird zwischen 0,0 und — 0,1 V, bei Gegenwart von viel Ni bei — 0,1 V und von viel Fe bei — 0,04 V (gegen gesättigte Kalomelelektrode) polarographiert. Die Stufenhöhe wird durch Vergleich mit einem Polarogramm der restlichen, nicht oxydierten 25 ml unter den gleichen Bedingungen ermittelt. K. Cruse.

Kleine Mengen elementaren Schwefels in Erdölfraktionen (1—100 Teile pro Million) können nach Maynard E. Hall[4] polarographisch unter Anwendung der Quecksilber-Tropfelektrode und der Kalomel-Elektrode als Bezugselektrode mit einer Genauigkeit von ± 2% der Werte bestimmt werden, wenn als Elektrolyt eine Mischung von 90 ml Methanol mit 9,5 ml Pyridin und 0,5 ml konzentrierter Salzsäure angewandt wird. Diese Lösung ist gut gepuffert und besitzt den p_H-Wert 6.

[1] Parks, T. D., H. O. Johnson u. L. Lykken: Analytic. Chemistry **20**, 148 (1948).

[2] Analytic. Chemistry **22**, 1422 (1950).

[3] Watters, J. I., u. I. M. Kolthoff: Anal. Chem. **21**, 1467(1949); vgl. diese Z. **132**, 60 (1951).

[4] Analytic. Chemistry **22**, 1137 (1950).

Sie ist mit Kohlenwasserstoff bis zu der Grenze von etwa 40 ml Gasolin auf 100 ml Lösung gut mischbar.

Die gemessene Reaktion ist die Reduktion des freien Schwefels an der Elektrode entsprechend der Gleichung: $S + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2S$. Die Gegenwart organischer Sulfide, Disulfide und von Thiophen stört nicht. Mercaptane reagieren mit dem freien Schwefel unter Bildung von Disulfid. Die Methode wurde zunächst für Gasolin ausgearbeitet, doch wird erwartet, daß sie auch für Flüssiggase und schwere Kohlenwasserstoffe anwendbar ist. Eichversuche mit monoklinem Schwefel als Testsubstanz ergaben eine lineare Beziehung zwischen Diffusionsstrom in Milliamp. und dem Schwefelgehalt.

Zur Analyse werden je nach dem erwarteten Schwefelgehalt bis zu 40 ml Gasolin mit dem Elektrolyten auf 100 ml aufgefüllt. Nach dem Füllen der H-förmigen Elektrolysierzelle wird vor der Bestimmung 5 min lang ein innertes Gas hindurchgeleitet, das am besten mit Methanol gesättigt ist. W. Schmieden.

Der *Cu-, Pb- und Zn-Gehalt verschiedenster Gelatinesorten* kann nach Untersuchungen von G. Michel und N. Maron[1] polarographisch schnell und zuverlässig ermittelt werden, wenn wie folgt verfahren wird:

25 g Gelatine werden bei maximal 450° C verascht, der Rückstand wird mit 3—5 ml 6 n Salzsäure aufgenommen. Nach Zugabe von etwas dest. Wasser und einigen Tropfen Thymolblau wird unter Rühren langsam 4 n Kalilauge bis zur Orangefärbung zugefügt, der p_H-Wert auf 2,5—3 gebracht, sodann wird mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt und polarographiert.

Tritt bei der Alkalisierung eine merkliche Trübung auf, so wird der p_H-Wert mit verd. Salzsäure auf 2 eingestellt, die Lösung auf 50 ml aufgefüllt und zunächst nur auf Cu und Pb, eine zweite Probe entsprechend bei p_H 2,8 auf Zn polarographiert. Fe, Al und Phosphat stören nach diesem Verfahren nicht. Polarographiert wurde bei einer konstanten Hg-Tropfgeschwindigkeit von 1 Tropfen je 3 sec.

Die Ergebnisse stimmen überein mit Analysen, die nach der Methode von Stout, Levy und Williams[2] ausgeführt wurden, die durch eine entsprechende Voranalyse ergänzt war, und nach dem Dithizonverfahren erhaltene Extrakte zu polarographieren gestattet. Das beschriebene Verfahren hat sich bei der fortlaufenden Prüfung von Gelatinen praktisch sehr gut bewährt. K. Cruse.

Zur polarographischen Mikrobestimmung von Chlorid im Blut verwenden W. J. Zimmermann und W. M. Layton jr.[3] einen handlichen Apparat, ähnlich dem von I. M. Kolthoff und J. J. Lingane[4] beschriebenem Gerät. Die Anordnung der Elektrolysenzelle und Bezugselektrode (gesättigte Hg(I)-sulfat-Lösung) ist Abb. 1 zu entnehmen. Die Zelle hat ein Fassungsvermögen von 1 ml. Der Ablaßhahn gestattet einfaches Füllen und Spülen. Der Wassermantel enthält 100 ml Wasser, um die Wirkung von Temperaturschwankungen aufzufangen.

Reagenzien: I. 0,15 mol H_3PO_4-Lösung. — II. 3%ige Na-wolframatlösung (30 g/1 l). — III. 0,2 mol-KCl-Stammlösung. — IV. Verdünnte KCl-Standard-Lösungen: 55, 50, 45, 40 und 35 ml III werden auf je 100 ml gebracht. — V. Zu 100 ml einer aus 80 ml I, 20 ml II bestehenden Phosphorwolframsäurelösung fügt man 1,0 ml einer der verdünnten IV-Lösungen zu.

Arbeitsweise: 0,05 ml Blut, Serum oder Plasma werden zu 4,0 ml I in einem Reagensglas gegeben, wozu zur Proteinausfällung 1,0 ml II gefügt wird. Man

[1] Analytica Chimica Acta (Amsterdam) 4, 542 (1950).

[2] Kolthoff, I. M., u. J. J. Lingane: Polarography. New York 1946.

[3] J. of biol. Chem. 181, 141 (1949).

[4] Kolthoff, I. M., u. J. J. Lingane, Polaropraphy, S. 215 (New-York 1941).

schüttelt gründlich und zentrifugiert 1 min lang mit 2000 U/min. Die klare überstehende Flüssigkeit wird in die Zelle übertragen. Bei Mengen von 0,02 ml Probe verfährt man genau so, nur verringert man die Mengen von I und II auf 1,6 und 0,4 ml.

Es ist nicht notwendig, die vollständigen Stromspannungskurven aufzunehmen, es genügt vielmehr den Strom bei einer einzigen Spannung innerhalb der Chloridwelle zu messen, die so gewählt wird, daß der Zuwachs der Stromstärke dem Zuwachs der Chloridkonzentration proportional ist. Eine Spannung von — 0,06 V gegen die gesättigte Hg(I)-sulfatbezugselektrode (bzw. + 0,34 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode) wurde geeignet gefunden. Sauerstoff muß aus den Lösungen nicht entfernt werden. Die Zelle wird einmal mit der zu analysierenden Lösung ausgespült.

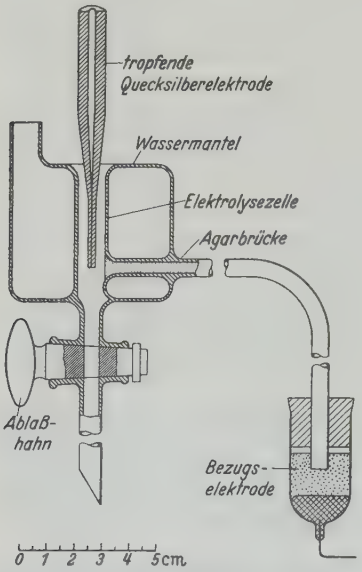


Abb. 1. Anordnung der Elektrolysenzelle und Bezugselektrode zur Cl'-Bestimmung im Blut nach W. J. Zimmermann und W. M. Layton.

Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt bei 0,05 ml-Proben im Mittel etwa 0,55%, in 0,02 ml-Proben etwa 0,75%. — Die gleiche Methode wurde zur Bestimmung viel kleinerer Chlorid-Mengen übernommen, wozu eine kleine Elektrolysenzelle entwickelt wurde. Man benutzt 0,05 ml der Phosphorwolframsäurelösung des Chlorids. Die Eichkurven ermittelt man mit diesen Lösungen, die 5, 7, 9 und $11 \cdot 10^{-4}$ mol an Chlorid sind. Sie zeigen gleichfalls direkte Proportionalität zwischen Diffusionsstrom und Chloridkonzentration. Die Werte stimmen, entsprechend den Abweichungen der Galvanometerablesungen, auf 0,01 μg Chlorid überein. H. Freytag.

Über die polarographische Bestimmung kleinster Milchsäuremengen berichten W. Dirscherl und H.-U. Bergmeyer[1]. Bei der Untersuchung auf Milchsäure bei der Glykolyse sehr kleiner Gewebemengen wurde gefunden, daß bei der sauren Enteiweißung Methylglyoxal entsteht, der in Acetaldehyd übergeht und bis zu 50 μg Milchsäure vortäuschen kann. Geringere Leerwerte bekommt man, wenn man die Eiweißfällung mit Kupfersulfat direkt in alkalischer Lösung unter Eiskühlung vornimmt. Unter diesen Bedingungen finden Entzuckerung und Enteiweißung analog der Thoriumhydroxydmethode von F. Rappaport und J. Reifer in einem Arbeitsgange statt. Es treten aber noch im Mittel 21,2 μg Acetaldehyd auf. Es wurde gefunden, daß man auf die Entzuckerung verzichten kann und dadurch der Leerwert auf 7,5 μg herabgedrückt wird. Der mit Hilfe des Apparates von Lieb-Zacherl abdestillierte Acetaldehyd wird in Lithiumbisulfit aufgefangen und polarographisch bestimmt. Die im Polarographen gemessene Stufenhöhe ist bei konstanten Versuchsbedingungen proportional dem Acetaldehyd und der Milchsäure. Es ist dabei zu beachten, daß Lithiumlactatlösung nach dem Auflösen innerhalb 5 Tagen aus unbekannten Gründen 15% des Lactatgehaltes verliert, dann aber konstant bleibt. Die Glykolyse läßt sich z. B. in Leberschnitten von der Maus, sowohl anaerob

[1] Biochem. Z. **320**, 46 (1949).

wie aerob, sehr gut bestimmen und der Milchsäuregehalt zur Zeit Null durch Extrapolation berechnen. Der Fehler beträgt nach den Autoren ± 3—5%, während er bei der manometrischen Methode in dieser Größenordnung mindestens ± 20% betragen würde. Auch ist die Spezifität größer, da tatsächlich die Acetaldehydbildung gemessen wird und nicht nur die Säurebildung wie bei der manometrischen Methode. Wegen apparativer Einzelheiten muß auf die Zeichnungen im Original verwiesen werden. HINSBERG.

Die polarographische Bestimmung von freiem und gebundenem Cholesterin im Blutserum aus der Höhe polarographischer Maxima hat E. TALAFANT[1] beschrieben. Cholesterin kann nach RAPPAPORT und KLAPHOLZ[2] indirekt aus dem Überschuß von zur Fällung benutztem Digitonin bestimmt werden. Sehr einfach läßt sich der überschüssige Digitoningehalt polarographisch ermitteln, da das außerordentlich oberflächenaktive Digitonin z. B. Kobalt-Maxima in BRDIČKAS Ammoniumchlorid-Pufferlösung proportional seiner Konzentration verkleinert.

Zur Aufstellung der Eichkurve wird folgendes Verfahren angegeben: Die Standardlösung A soll 20 mg Cholesterin in 100 ml Aceton enthalten. Die Digitoninlösung B wird aus Digitonin + 80% Aceton (im ganzen 70 mg) mit 20 ml Wasser hergestellt und auf 100 ml Aceton aufgefüllt. Lösung C besteht aus 0,27 g Hexamminkobaltchlorid in 1 l Pufferlösung, die an Ammoniumchlorid wie an Ammoniumhydroxyd 0,1 n ist und der noch 8% Alkohol zugesetzt werden. Die Lösung muß sorgfältig angesetzt und aufbewahrt werden.

Zur Analyse werden 0—300 μg Cholesterin in Lösung A auf 1,5 ml aufgefüllt, mit 2 ml Lösung B versetzt, gut durchgemischt, nach 5—10 min mit 2 ml Wasser gemischt und nach abermals 10 min mit Wasser auf genau 12 ml aufgefüllt. Nach gründlichem Schütteln wird durch ein gehärtetes Filter gegeben, dann werden 0,32 ml Filtrat mit 10 ml Lösung C vermengt. Diese Lösung wird zwischen 0,8 und 1,4 V polarographiert (Capillardaten: $m = 4$ mg Hg sec^{-1}, $t = 2{,}8$ sec je Tropfen in Aqua dest., Empfindlichkeit 1/70). Der Unterschied zwischen dem Maximum und dem darauffolgenden Diffusionsstrom ist die gesuchte Höhe.

Ein Betrag von 200 μg Cholesterylpalmitat macht sich bei dieser Bestimmung noch nicht bemerkbar, selbst 150 μg können neben 150 μg Palmitat einwandfrei bestimmt werden.

Für die Bestimmung freien und gebundenen Cholesterins in Blutserum wird mit nur geringen Änderungen nach der Vorschrift von RAPPAPORT und ENGELBERG[3] verfahren, indem das Serum mit Alkohol + Äther (3 : 1) extrahiert wird. Der Unterschied der Polarogramme eines mit KOH verseiften und eines chemisch nicht weiter behandelten Extrakts liefert die Gehalte an freiem und gebundenem Cholesterin. Die Ergebnisse stehen in sehr guter Übereinstimmung mit der gravimetrischen Methode nach v. SZENT-GYÖRGYI[4] und TOMINAGA[5]. K. CRUSE.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Molybdän. Die bei der *Bestimmung des Molybdäns mit Rhodanid und Zinn(II)-chlorid* auftretenden Fehler, deren schwerstwiegender im Ausbleiben

[1] Coll. československ. chem. Commun. **15**, 232 (1950).

[2] RAPPAPORT, F., u. R. KLAPHOLZ: Biochem. Z. **258**, 467 (1933); vgl. diese Z. **94**, 443 (1933) und Klin. Wschr. **13**, 333 (1934).

[3] RAPPAPORT, F., u. H. ENGELBERG: Klin. Wschr. **10**, 700 (1931).

[4] v. SZENT-GYÖRGYI, A.: Biochem. Z. **136**, 107 (1923); vgl. diese Z. **70**, 476 (1927).

[5] TOMINAGA, T.: Biochem. Z. **155**, 119 (1925); vgl. diese Z. **70**, 477 (1927).

der Färbung besteht, haben R. Rasin-Streden und W. Popoff-Asotoff[1] untersucht. Als Abhilfe empfehlen die Autoren zunächst, statt des blauen Filters S 47 und einer Photometerlampe das grüne Spektralfilter S 53 und eine Quecksilberdampfflampe zu verwenden. Die Molybdänfärbung soll ferner langsam durch tropfenweisen Zusatz der Zinn(II)-chloridlösung entwickelt werden, und statt Kaliumthiocyanat soll das reinere Ammoniumsalz genommen werden. Der Einfluß von durch die Reagenzien eingeschlepptem Eisen wird durch Zusatz einer bestimmten Menge von Eisen(II)-sulfat bei der Messung und bei der Aufstellung der Eichkurve eliminiert. Die Abtrennung störender Elemente erfolgt durch Fällung mit Natronlauge (Eingießen der schwefelsauren Lösung in kochende überschüssige Lauge), wobei Chrom und Vanadium vor der Fällung mit Eisen(II)-sulfat zu reduzieren sind. Größere Mengen von Blei müssen zuvor entfernt werden. Das Prinzip der von O. Keune[2] und A. Eder[3] besonders für die Stahlanalyse ausgearbeiteten Methode bleibt im wesentlichen unverändert. Bezüglich der mitgeteilten Einzelvorschriften für verschiedene Produkte (für Molybdänrückstände, Molybdänkalk, Molybdänsäure, Molybdänlaugen) sei auf die Originalarbeit verwiesen. A. Eichler.

Für die Molybdänbestimmung als Peroxydkomplex wurde bereits von A. D. Funck[4] ein colorimetrisches Verfahren entwickelt. Er arbeitete in alkalischer Lösung, in welcher der Komplex aber wenig beständig ist. G. Telep und D. F. Boltz[5] schlagen ein abgeändertes spektrophotometrisches Verfahren in Lösung mit Perchlorsäure vor, das schnell genaue Werte liefert. Man mißt im Ultraviolett bei dem Absorptionsmaximum von 330 mμ, bei dem das Beersche Gesetz für Molybdängehalte von 0—150 Teilen je Million gilt. Eisen, Wolfram, Vanadin, Titan und Fluor stören.

Allgemeines Verfahren: Die Lösung, die nicht mehr als 0,20 mg/ml Molybdän in dem zur Messung kommenden Teil enthalten soll, wird mit Perchlorsäure angesäuert und auf ein gegebenes Volumen verdünnt. Davon überträgt man einen Anteil von 25 ml in einen 50 ml-Meßkolben, fügt 10 ml einer Mischung (1 : 1) von Perchlorsäure und Phosphorsäure zu und füllt mit Wasser und 1 ml 3%igem Wasserstoffperoxyd zur Marke auf. Nach gründlichem Mischen mißt man bei 330 mμ im Spektrophotometer. Störungen durch nicht zu große Anteile von Wolfram und Eisen lassen sich durch Citratzugabe, Eisen auch durch Phosphorsäure, Störungen durch Titan durch Zugabe von Perchlorsäure und Phosphorsäure (1 : 1) teilweise verhindern. Bei größeren Anteilen von Titan und bei Vanadin kommen Korrekturen nach A. Weissler[6] in Betracht.

Die Trennung des Molybdäns von anderen Metallen mittels Oxins läßt sich, wie R. Přibil und M. Malát[7] zeigen, vervollkommnen, wenn Komplexon III[8] (Äthylendiamintetraessigsäure, vgl. frühere Arbeiten) als maskierender Zusatz verwendet wird. Man kann auf diese Weise Pb, Bi, Hg(II), Cd, Cu, Fe, Al, Cr, Be, Ti, U, Co, Zn, Mn und Ni von Mo(VI), W(VI), U(VI) und V(V) trennen, wobei durch geeignete p_H-Einstellung noch weitere Differenzierungen[9] möglich sind.

[1] Österr. Chem. Ztg. **51**, 1 (1949).

[2] Techn. Mitt. Krupp **3**, 215 (1935); vgl. diese Z. **111**, 420 (1937/38).

[3] Arch. Eisenhüttenwesen **11**, 185 (1937/38); vgl. diese Z. **117**, 141 (1939).

[4] Diese Z. **68**, 283 (1926).

[5] Analytic. Chemistry **22**, 1030 (1950).

[6] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **17**, 695 (1945).

[7] Coll. Českoslov. chem. commun. **15**, 120 (1950).

[8] Unter diesem Namen in den Handel gebracht von der Firma B. Siegfried, Zofingen (Schweiz).

[9] Balanescu, Gr.: diese Z. **83**, 470 (1931); Fleck, H. R., u. A. M. Ward: diese Z. **104**, 221 (1936); Fleck, H. R.: diese Z. **114**, 57 (1938).

Praktische Anwendungen ergeben sich in der Analyse von Molybdänmineralien und -legierungen.

Trennung des Molybdäns von Kupfer und anderen Metallen. Die neutrale Lösung mit einem Gehalt von je 5—50 mg Mo und Cu puffert man mit 3—5 ml einer Mischung aus 3 Teilen 50%iger Ammoniumacetatlösung und 4 Teilen 50%iger Essigsäure, versetzt mit dem 6—10fachen Komplexongewicht pro Metall (5%ige Lösung), verdünnt auf 80 ml, erhitzt zum Sieden und fällt unter Rühren mit Oxinlösung, bis die überstehende Flüssigkeit schwach gelb erscheint. Nach 2—3 min langem Erhitzen filtriert man den Niederschlag im Sintertiegel ab, wäscht bis zur Farblosigkeit des Waschwassers aus, trocknet und wägt als $MoO_2(C_9H_7NO_2)$. Das Filtrat versetzt man bei 60—70° mit weiterem Oxin und macht mit Ammoniak schwach alkalisch, worauf Cu-Oxinat ausfällt; es wird nach dem Koagulieren abfiltriert, bei 120° getrocknet und dann gewogen.

Ähnlich läßt sich Molybdän von *Eisen(III)*, *Aluminium* und *Chrom* trennen. Eisen bestimmt man nach der Molybdänabtrennung wie oben in alkalischer Lösung als Oxinat. Aluminium ist als Oxinat zu leicht löslich. Die rötlich-violette Komplexonfärbung mit Chrom(III) in schwach saurer Lösung stört bei der Molybdänbestimmung nicht. *Titan* muß als Hydroxyd vor der Molybdänfällung mit Komplexon entfernt werden. *Beryllium* wird mit Ammoniak und Komplexon ohne Oxinzusatz gefällt, dann erst bestimmt man Molybdän nach Ansäuern mit Essigsäure.

Die *Molybdän-Urantrennung* läßt sich in saurer Lösung mit Komplexon in Gegenwart von Pb, Bi, Hg(II), Cd, Cu, Zn, Ni, Co und Mn bei Abwesenheit von W und V durchführen. Nach Abscheidung von Molybdän bringt man das Filtrat auf p_H 6,0—9,5, fällt Uran quantitativ als Oxinat und bestimmt dieses bromometrisch. Die im Filtrat vorhandenen Metalle Ni, Co usw. bestimmt man nach Zerstörung von Komplexon mit Salpetersäure nach den üblichen Methoden.

Bleimolybdat löst man mit wenig Salzsäure und ein paar Tropfen Salpetersäure, bringt die Lösung auf 80 ml, fügt zu einem Anteil davon 5%ige Komplexonlösung, neutralisiert gegen Methylorange, gibt 3—4 ml Acetatpufferlösung hinzu und fällt Mo bei 90° mit schwachem Oxinüberschuß, während Pb im Filtrat bleibt.

Von *Ferromolybdän* löst man 3—4 g in konzentrierter Salpetersäure und etwas Salzsäure, filtriert vom Unlöslichen ab, wäscht gründlich mit heißem Wasser und füllt Filtrat und Waschwässer auf 500 ml auf. 5—20 ml dieser Lösung ergänzt man auf 80 ml, fügt Komplexon zu, neutralisiert mit Ammoniak gegen Methylorange, fällt nach Zusatz von 3—4 ml Acetatpuffer in der Wärme mit Oxinlösung und bestimmt im Niederschlag das Molybdän. Eisen läßt sich, nachdem man das Filtrat schwach ammoniakalisch gemacht hat, als Oxinat bestimmen. H. Zellner.

Chlor, Brom, Jod. Die *Wirkung einiger Schutzkolloide bei der argentometrischen Titration von Chlor-Ion* untersuchen R. F. Stalzer, Edith Stapf Dillon und W. C. Vosburgh[1], nachdem schon früher einige Autoren[2] den Zusatz solcher Körper bei Halogen-Silbernitrattitrationen empfohlen hatten. Alle vier geprüften Kolloide, nämlich Gummi arabicum, Gelatine, Agar-Agar und Dextrin verbessern den Endpunkt bei der Chlortitration nach Mohr. Bei der Titration unter Verwendung eines Adsorptionsindicators (Dichlorfluorescein) zeigt Gummi arabicum

[1] Analytic. Chemistry **22**, 952 (1950).

[2] Schneider, L.: J. Amer. Chem. Soc. **40**, 591 (1918); vgl. diese **Z. 61**, 185 (1922); Lottermoser, A., u. W. Lorenz: Kolloid-Z. **68**, 201 (1934); vgl. diese Z. **105**, 454 (1936); Kolthoff, I. M., u. V. A. Stenger: Volumetric Analysis I, S. 193 (1942); Pierce, W. W., u. E. L. Haenisch: Quantitative Analysis, 3. Aufl., S. 299 (1948).

die beste Wirkung. Der Umschlag wird hier besonders scharf, und die verbrauchte Anzahl ml Silbernitrat-Lösung stimmt mit der berechneten überein. Das Schutzkolloid wird als 1%ige Lösung in einer Menge von je 5 ml auf 100 ml zu titrierender Lösung zugesetzt. Man arbeitet am besten bei p_H 4. Auch bei der Rücktitration mit Rhodanidlösung nach VOLHARD macht Gummi arabicum den Endpunkt schärfer und besser sichtbar.

Für die *argentometrische Titration von Chlorid-, Bromid- und Thiocyanat-Ion* benützen E. SCHULEK und E. PUNGOR[1] ein Verfahren, bei welchem die Lösung der Probe mit einem Überschuß an Silbersalzlösung versetzt und der unverbrauchte Silberrest mit Jodidlösung unter Verwendung von Adsorptionsindicatoren zurücktitriert wird. Von den untersuchten Indicatoren[2] erwiesen sich am geeignetsten p-Äthoxy- und p-Methoxychrysoidin; auch p-Phenoxy- und p-Äthoxy-3,5-dimethylchrysoidin sind gut brauchbar. Nicht geeignet sind wegen ihrer reduzierenden Eigenschaft für das Silberjodid Derivate mit Phenolcharakter. Die Methode ist besonders für etwa 0,01 n Lösungen brauchbar, die Anwendung auf 0,002 n Lösungen erfordert die Überwindung einiger Schwierigkeiten. Bei 0,1 n Lösungen ist der Endpunkt unscharf. Um eine vollständige Ausflockung des Niederschlags zu erreichen, versetzen die Verfasser die Lösung mit Ammonium- oder Kaliumnitrat, wodurch das Silberhalogenid zugleich dehydratisiert wird. Die Lösung muß vor der Titration auf einen bestimmten p_H-Wert (4—5) gebracht werden, der dem acidimetrischen Umschlagsgebiet des Indicators entspricht, da nur in diesem Gebiet eine Farbänderung durch Adsorption erfolgt. Ferner muß man bei künstlichem Licht oder diffusem Tageslicht titrieren, weil das lichtempfindliche Silberjodid durch die Farbstoffkationen, und zwar in Abhängigkeit vom p_H-Wert der Lösung, sensibiliert wird. Störend auf die Titration wirken reduzierende Ionen wie Eisen(II)-Ion, ferner Phosphate und Borate sowie hydrolisierende Ionen; auch Sulfat-Ion verursacht merkliche Fehler.

Arbeitsvorschrift für etwa 0,01 n Lösungen: Die 0,3—1,5 mg Chlorid-, 0,8 bis 4,0 mg Bromid- oder 0,6—3,0 mg Thiocyanat-Ion enthaltende Substanz wird in einem mit Schliffstopfen versehenen ERLENMEYER-Kolben in 10—20 ml Wasser gelöst und gegen einen Tropfen Indicatorlösung (0,1%ige, mit 96%igem Alkohol bereitete, salzsaure p-Äthoxy- oder p-Methoxychrysoidin-Lösung) neutralisiert. Nach Zusatz von 10,00 ml 0,01 n Silbernitratlösung und 1 g Ammonium- oder Kaliumnitrat schüttelt man, bis sich das Silberhalogenid zusammenballt. Durch nachträgliches Erwärmen auf 70—80° wird die Koagulation vervollständigt. Die abgekühlte Lösung wird mit Wasser auf 80—100 ml verdünnt, mit 6—8 Tropfen Indicatorlösung versetzt und mit 0,01 n Kaliumjodidlösung titriert, bis die ursprünglich rötliche Farbe über rein Gelb in Himbeerrot übergeht. A. EICHLER.

Nach D. A. VJACHIREV und S. A. GUGLINA[3] kann man *Chlor-Ion mit Quecksilber(II)-nitratlösung* ebenso genau potentiometrisch titrieren wie mit Silbernitratlösung. Die Titration wird bis zum Erreichen des Potentials des Äquivalenzpunktes, d. h. + 242 mV bezogen auf die Kalomelelektrode durchgeführt, wodurch die Konstruktion der Titrationskurve entfällt. Als Indicatorelektrode dient eine Silberchloridelektrode. Bei Verwendung einer Chinhydronelektrode statt der Kalomelelektrode wird das Potential der Elektrode mit einem Puffergemisch von p_H = 3,71 bei 16° auf das Potential des Äquivalenzpunktes, d. h. auf + 242 mV eingestellt. Die 0,1 n $Hg(NO_3)_2$-Lösung wird durch Auflösen von 10,03 g Queck-

[1] Analytica Chimica Acta **4**, 109 (1950).

[2] SCHULEK, E., u. P. RÓZSA: diese Z. **115**, 185 (1938); Pharm. Zh. **79**, 765 (1938); SCHULEK, E., u. Z. SOMOGYI: diese Z. **128**, 398 (1948).

[3] Zavodskaja Laboratorija **15**, 1426 (1949) [Russisch].

silber in 50 ml 50%iger Salpetersäure und anschließender Verdünnung der Lösung auf 1 l hergestellt. Zur Stabilisierung der Lösung werden derselben einige Kaliumpermanganatkrystalle zugegeben. Die als Vergleichselektrode dienende Kalomelelektrode ist über eine Brücke, gefüllt mit einer Lösung von 2 g Kaliumnitrat in 20 ml 3%iger Agar-Agar-Lösung, mit der zu titrierenden Lösung verbunden. Die Silberchloridelektrode besteht aus einem 1 mm starken und 5 cm langen, in einem Glasrohr eingefaßten Silberdraht. Der Draht wird elektrolytisch mit einer Silberchloridschicht überzogen. — Die genauesten Ergebnisse werden bei der Titration von Lösungen mit hoher Chlor-Ionenkonzentration erzielt. Der relative Fehler beträgt — 0,4 bis + 0,8%. A. Trofimow.

G. Iwantscheff[1] gibt *ein Mikroverfahren* an, nach dem wenige mg% Chlorid mit einer Genauigkeit von 1 μg bestimmt werden können. Das Chlorid wird als AgCl abgetrennt, dieses reduziert und Ag in HNO_3 gelöst. Die Ag-Ionen werden mit Dithizonlösung titrimetrisch extrahiert. Das Verfahren kann auch für Bromide und gegebenenfalls für Jodide benutzt werden. Dauer der Bestimmung ½—1½ Std.

Die folgende *Arbeitsvorschrift* gilt speziell für die *Cl-Bestimmung in Reinselen*: Die Probe mit etwa 20 μg Chlor wird in einem 15 ml-Zentrifugenglas mit 1 Tropfen 30%iger $AgNO_3$-Lösung und 1 ml reinster (chlorfreier!) Salpetersäure pro 0,1 g Einwaage versetzt und auf einem vorgewärmten Sandbad bis zur Lösung des Selens mäßig erhitzt. Unter Aufwirbeln des abgeschiedenen Silberchlorides wird das Glas mit heißem dest. Wasser auf 8—10 ml aufgefüllt und 1—2 min zentrifugiert. Mittels einer Capillare saugt man die Flüssigkeit bis auf etwa 0,2 ml ab und wiederholt die Waschoperation noch 3mal. Nach Zugabe von 4 Tropfen 50%iger Natronlauge und 0,5 ml 0,1 n Hydrazinsulfat-Lösung wird AgCl bei mäßiger Erwärmung auf dem Sandbad reduziert. (Auch Formalin, Hydroxylamin oder andere Reduktionsmittel können verwendet werden.) Der Silberschwamm wird, wie oben, 4mal mit je 8 ml heißem dest. Wasser gewaschen. Durch 5 Tropfen reine konz. Salpetersäure wird Ag unter schwachem Erwärmen gelöst. Man bringt die Lösung mit 10—30 ml Wasser in eine 100 ml-Schüttelbirne und extrahiert Silber unter allmählicher Zugabe von eingestellter verdünnter Dithizonlösung, bis die grüne Farbe des freien Dithizons bestehen bleibt. Die Dithizonlösung enthält 10 mg Dithizon in 500 ml CCl_4. Die Lösung wird auf frisch bereitete, schwach salpetersaure 0,0001 n $AgNO_3$-Lösung eingestellt[2].

Zur *Bestimmung der Chloride in Gegenwart leicht zersetzlicher Silicate*, wie denen der Erdalkalien, schlagen E. S. Tomula und J. J. Hyyppä[3] die Oxydation mit Permanganat in stark saurer Lösung mit folgender Destillation des Chlors im N_2-Strom in vorgelegte KJ-Lösung und Titration des freigemachten Jods vor. Die Methode ist mit einem negativen Fehler von — 0,76 ± 0,33% behaftet.

Arbeitsvorschrift: Die höchstens 100 mg Chlorid enthaltende Einwaage wird im Destillationskolben mit 65 ml 1,5%iger $KMnO_4$-Lösung versetzt. Die Luft in der Apparatur verdrängt man durch N_2, der von reduzierenden Verunreinigungen befreit worden ist, reguliert den Gasstrom auf 120 Blasen/min, läßt 25 ml konz. H_2SO_4 in den Kolben einfließen und erhitzt im Sandbad bis zum schwachen Sieden der Flüssigkeit. Nach 1½ Std titriert man das Jod in der Vorlage mit Thiosulfatlösung. Man schaltet auf eine frische KJ-Vorlage um und setzt sicherheitshalber die Destillation noch ¼—½ Std fort.

---

[1] Angew. Chem. **62**, 361 (1950).

[2] Fischer, H. und Mitarbeiter: diese Z. **101**, 1 (1935); Wiss. Veröff. Siemens-Konz. **14**, 41 (1935); Angew. Chem. **50**, 919 (1935); Metall u. Erz **35**, 119 (1938).

[3] Suomen Kemistilehti Ser. B, **23**, 18 (1950).

Ein *colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Hypochlorit* gründet G. R. Wallin[1] auf die Blaufärbung, die Hypochlorit mit Phenol in ammoniakalischer Lösung gibt. Man verdünnt 10 ml der zu untersuchenden Lösung, die den p_H-Wert 11 besitzen muß, auf 100 ml, beschickt einen 100 ml-Meßkolben mit 2 ml 26%iger NH_4OH-Lösung und 1 ml 90%igem Phenol, vermischt unmittelbar darauf mit 2 ml der Analysenlösung, taucht den Kolben genau 1 min in kochendes Wasser und füllt ihn auf. Nach genau 5 min bestimmt man die Durchlässigkeit bei 640 mμ. Das Beersche Gesetz besitzt bis zu einem Gehalt von 10 mg Chlor pro 100 ml Gültigkeit. Der maximale Fehler beträgt etwa 2%.

Zum Nachweis von Chlorit (in Abwesenheit von Nitrit) empfehlen J. Morandat und C. Duval[2]: a) die Farbreaktionen mit Benzidin, Tolidin oder o-Dianisidin in Gegenwart von α-Naphthylamin als Kupplungsreagens; b) die Grünfärbung mit Kupferacetat-Lösung; c) die krystallographische Identifizierung als Kalium-Kupfer-Bleichlorit. Die beiden letztgenannten Reaktionen werden durch ClO'_3 und ClO' nicht beeinflußt, die erste Reaktion wird durch ClO' gestört. Die Empfindlichkeitsgrenzen betragen: a) 5, b) 25, c) 50 μg Natriumchlorit/Tropfen.

a) Man bringt in folgender Reihenfolge je 1 Tropfen einer 1%igen Lösung des Diamins in 20%iger Essigsäure, der Versuchslösung und einer 0,05%igen α-Naphthylaminlösung in 25%iger Essigsäure auf eine Tüpfelplatte oder in ein Mikro-Reagensglas und mischt. Folgende Tabelle gibt Auskunft über die im Verlauf der Reaktion eintretenden Färbungen:

	Tüpfelplatte	Mikro-Reagensglas
Benzidin	rosa-violett-grau	blau-violett
Tolidin.	violett-graublau-blaugrün	rosa-grau
o-Dianisidin	violett-grau neben olivgrün	violett-gelb

b) Für den Nachweis mit $CuSO_4$ verwendet man je 1 Tropfen einer wäßrigen $CuSO_4$-Lösung (mit 0,4% Cu), Eisessig und der Versuchslösung. Versuche, die Reaktion zu einem colorimetrischen Bestimmungsverfahren auszubauen, scheiterten an der geringen Beständigkeit des Chlorit-Ions.

c) Den krystallographischen Nachweis als Kalium-Kupfer-Bleichlorit führt man mit je 1 Tropfen einer Mischung, die aus gleichen Volumina 5%iger wäßriger Lösungen von Kalium-, Kupfer- und Bleiacetat frisch bereitet wird, und der Versuchslösung durch. Nach dem Verdunsten des Wassers stellt man die Bildung fahlgelber, farnblattähnlicher Krystalle fest, die kreuzförmig zusammengesetzt sind. H. Mesech.

Über die Untersuchung technischer Chlorite und Chloritlösungen berichtet J. H. van der Meulen[3] auf Grund eingehender Versuche. Chloritlösungen (auch alkalische Lösungen) zersetzen sich am Licht sehr rasch, man muß die Lösungen also im Dunkeln aufbewahren. Für die *Chlorit*bestimmung eignen sich folgende Verfahren: *Jodometrische Bestimmung.* Man löst 2,2625 g Probe in Wasser, füllt auf 1000 ml auf, versetzt 25 ml mit 10 ml 0,5 n KJ-Lösung, säuert mit 10 ml n Schwefelsäure an und titriert mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung. Anwesendes Chlorat stört nicht. — *Oxydation mit Permanganat.* Permanganat in saurer Lösung oxydiert Chlorit zu Chlorat. Man fügt Pyrophosphat zu, um die Abscheidung von manganiger Säure zu verhindern und arbeitet am besten bei 60—65° C. 1 ml 0,1 n $KMnO_4$-Lösung entspricht 4,525 mg $NaClO_2$. Es werden 2 Arbeitsvorschriften angegeben: I. Zu 25 ml 0,1 n $KMnO_4$-Lösung fügt man in einem Kolben mit Glasstopfen 15 ml n Schwefelsäure, 0,2 ml m $MnSO_4$-Lösung und 0,5 g $Na_4P_2O_7 \cdot 10\ H_2O$,

[1] Text. Res. J. **20**, 514 (1950).
[2] Mikrochemie (Wien) **35**, 194 (1950).
[3] Chem. Weekbl. **1949**, 91.

erwärmt auf 60—65° C, läßt 25 ml ungefähr 0,1 n $NaClO_2$-Lösung zufließen, schüttelt nach Verschließen des Kolbens 1 min kräftig, versetzt nach 10 min mit 10 ml 0,5 n KJ-Lösung und titriert mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung. — II. Man verfährt wie unter I, nur bestimmt man den Permanganat-Überschuß nicht jodometrisch, sondern setzt 15 ml 0,1 n $FeSO_4$-Lösung zu und titriert mit Permanganat zurück. — *Reduktion mit Eisen(II)-salz.* Die Reduktion verläuft sehr langsam; ein Teil der chlorigen Säure zerfällt dabei stets unter Bildung von Chlorsäure, so daß die Resultate zu niedrig ausfallen. Unter Verwendung von Osmiumsäure als Katalysator kann die Summe Chlorat + Chlorit bestimmt werden: Man versetzt 20 ml der zu untersuchenden Lösung mit 25 ml 0,1 n $FeSO_4$-Lösung, 5 ml 5 n Salzsäure und 5 Tropfen 0,1%iger Osmiumsäure-Lösung, stellt 10 min lang auf das kochende Wasserbad und titriert hierauf mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung zurück.

Die *Chloridbestimmung* in technischem Natriumchlorit erfolgt in der mit H_2SO_4 oder HNO_3 neutralisierten Lösung durch Titration mit $AgNO_3$-Lösung nach Mohr; *NaOH* und Na_2CO_3 bestimmt man nach den bekannten acidimetrischen Methoden. A. Kurtenacker.

Die argentometrische Bromidbestimmung läßt sich nach F. Sierra und O. Carpena[1] potentiometrisch unter Verwendung einer Platin-Indicatorelektrode mit ebenso großer Genauigkeit wie mit der Silberelektrode[2] durchführen. Die Gesamtänderung des Potentials ist etwas geringer, der Sprung am Äquivalenzpunkt etwas größer. In der Nähe des Äquivalenzpunktes muß mit der Ablesung 2 min gewartet werden. — Ein Vorteil der Methode ist die Titrierbarkeit — allerdings auf Kosten der Genauigkeit — in salpetersaurer Lösung. — Die Verbindung mit der gesättigten Kalomelektrode wurde durch gesättigte $NaNO_3$-Lösung hergestellt.

Um kleinste Jodmengen, z. B. in jodierten Salzen, zu bestimmen, haben J. D'Ans und Th. Kanakowsky[3] eine Methode von M. Gröger[4] modifiziert. Das Jodid wird in neutraler Lösung mit Permanganat zu Jodat oxydiert und dieses durch Titration mit Thiosulfat ermittelt.

10—100 g des Salzes löst man in 50—400 ml Wasser und filtriert vom Ungelösten ab. Die kochende neutrale Lösung oxydiert man nach Zusatz von 3 ml 0,05 mol $MnSO_4$-Lösung mit einem Überschuß (etwa 20 ml) an 0,1 n $KMnO_4$-Lösung. Nach ½ Std reduziert man den Überschuß an Permanganat bzw. an Mangan(III)-salz durch 5 ml 10%igen Alkohol in der Wärme und verkocht die Hauptmenge des gebildeten Aldehyds, filtriert vom $Mn(OH)_3$-Niederschlag und wäscht diesen aus. Zu dem abgekühlten Filtrat gibt man 1—2 ml 30%ige KJ-Lösung, 1 ml Stärkelösung und 20 ml 2 n Salzsäure und titriert das freigemachte Jod mit frisch eingestellter 0,01 n Thiosulfatlösung.

Bei der *Titration kleiner Mengen von Jod* in stark essigsaurem Medium, wie sie bei der jodometrischen Bestimmung von Benzoylperoxyd *in Fetten*[5] anzutreffen sind, versagt der Stärkeindicator. K. Brandt und H. Dahlenborg[6] titrieren deshalb unter Verwendung von Thioflavin als Fluorescenzindicator in U. V.-Licht. Für stark gefärbte Öle ist die Methode nicht brauchbar.

[1] An. Soc. Españ. Fisic. Quim. **46**, Ser. B, 547 (1950).

[2] Vgl. auch E. Müller,: Z. Elektrochemie **30**, 420, 3 (1924); vgl. diese Z. **72**, 378 (1927).

[3] Angew. Chem. **62**, 168 (1950).

[4] Gröger, M.: Angew. Chem. **7**, 52 (1894); vgl. diese Z. **35**, 209 (1896).

[5] Lee, C. H.: Dept. Sci. Ind. Research Food Invest. Special Rept. no. **46**, 107 (1938).

[6] Acta chem. scand. (København.) **4**, 582 (1950).

Etwa 1 g Fett kocht man zusammen mit 1 g KJ und 20 ml einer Eisessig-Chloroformmischung (Vol. 2 : 1), die den unten beschriebenen Indicator enthält, 30 sec leicht auf. Man kühlt dann sofort auf Zimmertemperatur, gibt 30 ml Wasser hinzu und titriert mit 0,01 n Thiosulfatlösung unter schwachem Schütteln. Am Endpunkt erreicht die Fluorescenz plötzlich ein Maximum. Die Chloroformphase erscheint dann, von oben beleuchtet, als weißlich-blauer leuchtender Nebel. — *Indicator:* Es erwies sich als ratsam, den Farbstoff, der neben der blauen eine schwach gelbgrüne Fluorescenz zeigte, von dieser Komponente zu befreien. 45 ml 0,1%ige wäßrige Thioflavinlösung und 5 ml Eisessig wurden 3 mal mit je 15 m Benzol ausgeschüttelt. Der Benzolextrakt wurde filtriert und 1 Std über $CaCl_2$ getrocknet. Nach Verdampfung des Lösungsmittels wurde der Rückstand in 1 l Eisessig-Chloroformmischung (Vol. 2 : 1) gelöst. H. Mesech.

Platinmetalle. *Zur serienmäßigen spektrophotometrischen Bestimmung von Ruthenium* messen E. D. Marshall und R. R. Rickard[1] die Absorption von Kaliumruthenat bei 465 mμ. Die Methode ist anwendbar auf 1.10^{-4}—4.10^{-4}m Ruthenatlösungen in 2 m Kaliumhydroxydlösung. Andere Platinmetalle bis zu 5% der Rutheniummenge oder die gewöhnlichen Anionen in Menge von 0,1 Mol/l stören nicht. Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt etwa $\pm$ 3% der vorhandenen Menge.

Ausführung: Man bedeckt etwa 8 mg Rutheniummetall oder die dieser Menge entsprechende Rutheniumverbindung in einer Goldschale mit 1 g Kaliumnitrat und 0,3 g Kaliumhydroxyd, erhitzt vorsichtig, bis das Hydroxyd eben schmilzt und keine Gase mehr entweichen und bringt dann das Nitrat zum Schmelzen. Wenn alles Wasser weggegangen ist, bringt man für 20—30 sec auf Dunkelrotglut. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst und unter Zusatz von Kalilauge auf etwa 250 ml 2 m Hydroxydlösung gebracht. Bei 25° füllt man auf genaues Volumen auf und mißt in 1 cm-Küvetten gegen Wasser als Blindlösung die Absorption bei 465 mμ.

Eine spektrophotometrische Methode zur Bestimmung von Ruthenium kann nach G. H. Ayres und F. Young[2] auf die von H. Wölbling und B. Steiger[3] beobachtete Reaktion von Ruthenium(III und IV)-chlorokomplexen mit Dithiooxamid (Rubeanwasserstoffsäure) (Blaufärbung) begründet werden.

Man versetzt die etwa 2 μg/ml Ruthenium enthaltende Lösung mit 40 ml einer Mischung gleicher Volumteile konzentrierter Salzsäure und 95%igem Äthylalkohol sowie mit 15 ml einer 0,2%igen Lösung von Dithiooxamid in Eisessig, erwärmt 30 min auf 85° und kühlt ab. Dann füllt man mit einer Mischung gleicher Raumteile von Äthylalkohol und 6 m Salzsäure auf 100 ml auf. Die Färbung ist 24—48 Std haltbar. Man mißt die Extinktion bei 650 mμ, wo das Maximum der Absorption liegt, in 1 cm-Küvetten in einem Spektrophotometer. Als Vergleichslösung dient eine in gleicher Weise ohne Rutheniumsalz hergestellte Lösung. Osmium, das schon in einer Menge von 2% vom Rutheniumgehalt stört, muß vor der Bestimmung abgetrennt werden. Andere Metalle dürfen, ohne die Bestimmung wesentlich zu beeinträchtigen, in folgenden Mengen (in Prozent vom Rutheniumgehalt angegeben) zugegen sein: Rhodium(III) 23, Iridium(IV) 41, Palladium(II) 455, Platin(IV) 91, Eisen(III) 230, Kobalt(II) 91, Nickel(II) 45, Kupfer(II) 91, Chrom(III) 230. Chromat-Ion wird durch die Reagenzien zu Chrom(III)-Ion reduziert.

Der relative Analysenfehler dieser Methode beträgt etwa 2,7%.

---

[1] Analytic. Chemistry **22**, 795 (1950).

[2] Analytic. Chemistry **22**, 1281 (1950).

[3] Wölbling. H.: Ber. deutsch. chem. Ges. **67 B**, 773 (1934); Wölbling, H., u. B. Steiger: Mikrochemie **15**, 295 (1934); vgl. diese Z. **99**, 307 (1934); **105**, 41 (1936).

Über die spektrophotometrische Bestimmung von Ruthenium auf Grund der Reaktion mit *Thioharnstoff* haben G. H. Ayres und F. Young[1] eingehende Untersuchungen angestellt, die durch die Beobachtung von G. H. Ayres und W. N. Wells[2] veranlaßt wurden, daß Ruthenium die Bestimmung von Osmium als Thioharnstoffkomplex stört. Der Ruthenium-Thioharnstoffkomplex besitzt zwei Absorptionsbanden bei 305 und 620 mμ. Von diesen ist die letzte zur Bestimmung besser geeignet, da in diesem Spektralbereich andere Elemente weniger stören. Die optimale Konzentration bei Benützung einer 1 cm-Küvette im Beckmann-Spektrophotometer liegt bei 2—15 μg/ml Ruthenium. Vor der Herstellung der Komplexverbindung wird das Ruthenium gemeinsam mit Osmium von den anderen Elementen auf die übliche Art abgetrennt. Palladium stört, wenn davon mehr als ein Zehntel der Rutheniummenge vorliegt, von Osmium können 0,2 Teile auf 7 Teile Ruthenium zugegen sein. Andere Platinmetalle stören nicht, ebenso sind die meisten übrigen Metalle ohne Einfluß. Nur Kobalt und Chrom müssen abwesend sein. Die im Laufe der Trennung von anderen Elementen zugesetzten Anionen, wie Bromid, Hypochlorit, Nitrat, Sulfat und Perchlorat stören nicht. A. Eichler.

Die Rhodiumreaktion mit 2-Mercaptobenzoxazol, die bereits einem gravimetrischen Verfahren als Grundlage diente[3], wurde von D. E. Ryan[4] für eine spektralphotometrische Mikrobestimmung von Rhodium verwertet. Von den anderen Platinmetallen stören besonders Platin und Palladium, die ebenfalls gefärbte, in Aceton allerdings nur zum Teil lösliche Niederschläge mit dem Reagens ergeben. Iridium verursacht bis zum doppelten Gewichtsverhältnis keine Störung. Auch größere Mengen Gold zeigen keinen Einfluß auf die Reaktion.

Die Rhodiumlösung mit 0,01—1,0 mg Rhodium, ferner 1—2 ml konzentrierte Essigsäure und einige Tropfen 1%ige 2-Mercaptobenzoxazol-Lösung in 95%igem Äthanol, zusammen etwa 20 ml, werden 15 min kräftig aufgekocht. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur zieht man die überstehende Flüssigkeit möglichst weitgehend ab und löst den Niederschlag in Aceton. Von der auf 100 ml aufgefüllten Lösung mißt man die Extinktion bei 420 mμ (Blaufilter). Aus der mit Rhodiumchloridlösungen bereiteten Eichkurve ergibt sich, daß das Beersche Gesetz nicht streng gültig ist. — Die Acetonlösung der Rhodiumverbindung von 2-Mercaptobenzoxazol ist mindestens 4 Tage, die Reagenslösung mindestens 14 Tage haltbar. Ein Wassergehalt der Acetonlösung bis zu 30% sowie ein Reagens- und Säureüberschuß beeinflussen die Extinktion nicht. H. Mesech.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Rhodium verwendet D. E. Ryan[5] die Reaktion mit 2-Mercapto-4,5-dimethylthiazol, wobei eine bernsteingelbe bis rote Farbe von $Rh(C_4H_6NSCS)_2$ entsteht. 0,5—8 μg Rhodium/ml lassen sich auch in Gegenwart von Platin und Gold bestimmen, die durch das Reagens gefällt werden; Palladium wird durch Fällung mit Dimethylglyoxim entfernt, die Störung durch Iridium kann durch Kompensation beseitigt werden. Viele der gebräuchlichen Elemente, mit Ausnahme von Cu, Bi, Hg, Ag, Cr stören nicht. Nitrate, Chlorate und Bromate stören in Mengen über 50 μg/ml, Carbonate und Cyanide in Mengen über 40 mg/ml; Jodide und Sulfite trüben die Lösungen. Man mißt die Absorption im Photoelektrometer mit Ilford-Filter Nr. 601 (größte Durchlässigkeit bei 430 mμ) Obwohl das Absorptionsmaximum im Ultraviolett liegt, liefert auch das sichtbare

[1] Analytic. Chemistry **22**, 1277 (1950).

[2] Analytic. Chemistry **22**, 317 (1950); vgl. diese Z. **132**, 62 (1951).

[3] Haines, R. L., u. D. E. Ryan: Can. J. Research B **27**, 72 (1949); vgl. diese Z. **130**, 275 (1950).

[4] Analytic. Chemistry **22**, 599 (1950).

[5] Analyst **75**, 557 (1950).

Gebiet ausgezeichnete Ergebnisse. Die Lösungen gehorchen dem Beerschen Gesetz. Das Reagens hält sich in dunkler Flasche einige Monate.

Bestimmung von Rhodium neben Platin und Gold. Zu der Einwaage von Rhodiumchlorid oder -sulfat gibt man im Erlenmeyer-Kolben 10 ml konzentrierter Salzsäure, füllt auf 40 ml auf und erhitzt die Lösung zum Sieden. Dann setzt man für jedes voraussichtlich vorhandene Mikrogramm Rhodium/ml 2 ml Reagens (0,5 g Mercaptodimethylthiazol werden in 100 ml 50%igem Äthylalkohol gelöst) mit 2 ml Überschuß zu und kocht 1 Std kräftig unter Ersetzen des verdampfenden Wassers. Nach dem Erkalten verdünnt man auf 70 ml, filtriert vom Niederschlag ab, wäscht einmal mit 5 ml kalten Wassers, ergänzt das Filtrat auf 100 ml und mißt die optische Dichte. Man vergleicht mit bekannten Standardlösungen.

Bei Anwesenheit von Palladium gibt man 1 ml 1%iger alkoholischer Dimethylglyoximlösung zu 50 ml der 0,7 ml konzentrierte Salzsäure enthaltenden Rhodiumlösung. Man läßt 1 Std stehen und filtriert dann den Niederschlag in einen Frittentiegel ab, der dreimal mit je 5 ml heißen Wassers gewaschen wird. Das Filtrat versetzt man mit 10 ml konzentrierter Salzsäure und mißt wie oben. Ist *Iridium* im Verhältnis 1 : 1 neben Rhodium vorhanden, so werden die Rhodiumwerte um 10% zu hoch. Man kompensiert durch entsprechenden Iridium-Zusatz zur Vergleichslösung. H. Zellner.

Zum Aufschließen besonders schwer löslicher Legierungen der Platingruppe wie Iridosmin bedecken Martha A. Hill und F. E. Beamish[1] das Metall beim trockenen Chlorieren mit Natriumchlorid, wodurch umständlichere Vorbereitungen, wie Überführen in Schwammstruktur, wegfallen. Der Hauptteil des Apparates besteht aus einem U-förmig gebogenen Quarzrohr, in welchem das Porzellanschiffchen mit dem Metall, bedeckt mit Natriumchlorid, eingeschoben wird. Der Apparat wird hierauf mit trockenem Chlorgas durchspült. Dann erhitzt man das Quarzrohr im elektrischen Ofen auf etwa 700°. Als Absorptionsflüssigkeit für die austretenden Dämpfe und das Chlorgas dient 1 : 1 verdünnte Salzsäure. Nach beendetem Aufschluß läßt man in Chloratmosphäre erkalten. *Zum Nachweis* einzelner Metalle dienen der Rückstand im Schiffchen, die in den weniger heißen Teilen des Rohres kondensierten Anteile und die in den Absorptionsflaschen gelösten Salze. Man dampft die salzsaure Lösung auf ein kleines Volumen ein und führt die bekannten Reaktionen auf Iridium, Osmium, Ruthenium, Palladium, Platin und Gold aus. Silber befindet sich als Chlorid im Rückstand.

Für die *Mikrobestimmung des Iridiums* modifizierten die Verfasser das Hydrolyseverfahren von R. Gilchrist[2] und geben folgende Vorschrift an: Die nahe zum Sieden erhitzte Lösung wird mit 10 ml 10%iger Natriumbromatlösung versetzt, filtriert und das Filtrat mit 10%iger Natriumbicarbonatlösung gegen Bromkresolpurpur auf einen p_H-Wert von etwa 6 gebracht. Ein Überschuß von 2—3 ml Natriumbicarbonatlösung scheint nicht zu stören. Nach Zusatz von weiteren 5 ml Bromatlösung wird 5 min zum Sieden erhitzt, noch heiß auf aschefreiem Filter filtriert und die schwarze Fällung mit 200 ml 1%iger Ammoniumchloridlösung gewaschen. Fällungsgefäß und Trichterrand werden mit aschefreiem Filtrierpapier (wegen Blindversuch Stücke reproduzierbarer Größe verwenden!) abgewischt. Das Filter und die Wischstückchen verascht man in einem tarierten Porzellantiegel von 1,5 ml Inhalt im Muffelofen, erhitzt dann noch einige Minuten auf 600—650° und läßt erkalten. Dann erhitzt man 10 min im Wasserstoffstrom, läßt 5 min im Wasserstoffstrom, 5 min im Stickstoffstrom und 15 min im Exsiccator mit gesättigter

[1] Analytic. Chemistry **22**, 590 (1950).

[2] J. Research Natl. Bur. Standards **9**, 547 (1932); Gilchrist, R., u. E. Wichers: J. Amer. Chem. Soc. **57**, 2565 (1935); vgl. diese Z. **95**, 352 (1933); **109**, 123 (1937).

Calciumnitratlösung erkalten, und wägt auf der Mikrowaage, nachdem man 10 min im Wägekasten hat stehen lassen. Auch hier befindet sich gesättigte Calciumnitratlösung, durch die eine relative Feuchtigkeit von 50% erhalten wird. Dieses Vorgehen vor der Wägung wurde von R. E. THIERS und F. E. BEAMISH[1] empfohlen. Ein Blindversuchswert, der sich in einem gesondert ausgeführten Arbeitsgang ergibt, muß abgezogen werden. A. EICHLER.

Zur spektrophotometrischen Bestimmung von Iridium verwenden G. H. AYRES und QU. QUICK[2] die Purpurfärbung, die beim Erhitzen von Iridium(IV)-lösungen mit bestimmten Säuren entsteht und wahrscheinlich kolloidalen Charakter hat. Für größte Intensität, Stabilität und Reproduzierbarkeit geben sie ein Gemisch von Perchlorsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure an. Die Messung in optimaler Konzentration von 10—75 Millionstel Iridium ist bis auf 0,5% genau. Iridium und Palladium können nebeneinander durch Messung der Absorption bei 564 mμ bzw. 415 mμ bestimmt werden. Die übrigen Metalle der 8. Gruppe stören nicht.

Von der Stammlösung mißt man Anteile ein, die Endkonzentrationen von 6—100 · 10^{-6} Iridium ergeben und erhitzt die 40 ml Lösung mit 10 ml Säuregemisch, das aus 50 Vol.-Teilen 72%iger Perchlorsäure, 50 Vol.-Teilen 85%iger Phosphorsäure und 5 Vol.-Teilen konzentrierter Salpetersäure besteht, anfänglich 1 Std bei 110° und steigert dann die Temperatur auf 150°. Man behält diese Temperatur noch 7 min bei, nachdem sich die Purpurfärbung gebildet hat. Die abgekühlte Lösung füllt man mit 1%iger Salpetersäure auf 50 ml auf und mißt im Spektrophotometer die Absorption von Iridium bei 564 mμ bzw. von Palladium bei 415 mμ.
H. ZELLNER.

Über die Reinheit von aus salzsaurer, natriumchloridhaltiger Lösung gefälltem Platinsulfid haben D. S. JACKSON und F. E. BEAMISH[3] Untersuchungen angestellt. Das wie üblich aus kochender Lösung gefällte Sulfid enthält stets Natriumverbindungen unbekannter, vielleicht komplexer Bindungsart[4], während ebenfalls an das Metallsulfid, wohl als $PtS_2 \cdot H_2S$, gebundener Schwefelwasserstoff schon bei 150—250° flüchtig ist. An Wasser werden weder die Natriumverbindungen noch der Schwefelwasserstoff abgegeben. Die durch Natriumchlorid verursachte Störung tritt besonders dann auf, wenn man die salzsaure Platinchloridlösung in Gegenwart von Natriumchlorid zur Trockene dampft; setzt man *vorher* Ammoniumchlorid zu, dann unterbleibt der Fehler. Es ist zweckmäßig, die Lösung bei der Fällung mit H_2S 0,1 n sauer zu halten. Im geglühten Metallschwamm enthaltene Natriumverbindungen lassen sich durch nachträgliche Behandlung mit 1%iger Ammoniumchloridlösung entfernen. A. EICHLER.

IV. Spezielle analytische Methoden.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Eine für Routine-Bestimmungen von 3,5-Dinitro-o-Kresol (DNOC) in biologischen Flüssigkeiten geeignete Methode, wie Urin, beschreibt V. H. PARKER[5]. Sie beruht auf der Färbung, die in der Ketonlösung der Dinitroverbindung durch Alkalien hervorgerufen wird. Mit m-Dinitrobenzol entsteht eine blaurote, mit

[1] Analytic. Chemistry **19**, 434 (1947).
[2] Analytic. Chemistry **22**, 1403 (1950).
[3] Analytic. Chemistry **22**, 813 (1950).
[4] vgl. T. A. GENKE, J. Russ. Phys. Chem. Soc. **58**, 596 (1926).
[5] Analyst (Lond.) **74**, 646 (1949).

DNOC eine gelbe Färbung. Spezifisch ist sie nicht, da sie auch von verschiedenen Nitrophenolen gegeben wird. Das Verfahren ist trotzdem für manche Zwecke, z. B. für toxikologische Untersuchungen von Wert.

Ausführung: Zu 5 ml Urin gibt man 5 ml Methyl-äthylketon, versetzt mit 1—2 g eines Gemisches von 9 Teilen Natriumchlorid mit 1 Teil Natriumcarbonat, und schüttelt kräftig. Man läßt bis zur Trennung der Schichten stehen oder zentrifugiert 30 sec. Die Durchlässigkeit der gefärbten oberen Schicht wird gegen die des reinen Lösungsmittels bei 430 mμ gemessen. Die Eichkurve erhält man aus Vergleichslösungen mit 1—10 μg DNOC. Erfassung bis zu 0,5 μg/ml ist möglich. Gummistopfen geben leicht färbende Bestandteile ab; es sind nur mit Lauge ausgekochte Stopfen zu verwenden. Zur Bestimmung in Serum und Gewebesäften verdünnt man 0,5 ml dieser Flüssigkeiten auf 5 ml mit Wasser und verfährt wie beschrieben.

H. Freytag.

Für die Bestimmung des Homosulfanilamid-Hydrochlorids (Sulfamylon-Hydrochlorid) mit gleichzeitigen Beobachtungen über die Absorption bei Hunden und Menschen, haben McChesney, M. E. Auerbach, J. S. McAuliff und H. W. Eckert[1] neuerdings berichtet. Chemisch handelt es sich um das p-Aminomethylbenzolsulfamid-Hydrochlorid, welches auch unter dem Namen Marfanil oder Mesodin bekannt ist. Nach einer kurzen Beschreibung der pharmakologischen Eigenschaften zeigen die Autoren, daß die Verbindung eine typische Absorptionsbande bei 265 mμ besitzt, und da die NH_2-Gruppe aliphatisch gebunden ist, läßt sich die Folinsche Aminosäurereaktion mit Naphtochinon auf die Verbindung übertragen. Von den Aminosäuren läßt sich das Kondensationsprodukt durch Extraktion bei p_H 9—10 mit Methyl-n-Amylketon abtrennen. Gemessen wird das gefärbte Kondensationsprodukt bei 420 mμ. Zur Ausführung gibt man 3 ml Blut zu 25 ml Wasser, setzt dann 2 ml 25%ige Metaphosphorsäure zu, zentrifugiert nach 30 min, filtriert, neutralisiert 20 ml gegen Phenolphthalein, gibt dann 2 ml Carbonatpuffer p_H 9—10, 1 ml β-naphtochinonsulfosaures Na in H_2O und 2 ml einer 5%igen Lösung von Ascorbinsäure in Natriumbicarbonatlösung zu und läßt 2 min reagieren. Dann setzt man genau 10 ml Methyl-amylketon zu, schüttelt 5 min, zentrifugiert, trocknet den Extrakt über Natriumsulfat und colorimetriert. K. Hinsberg.

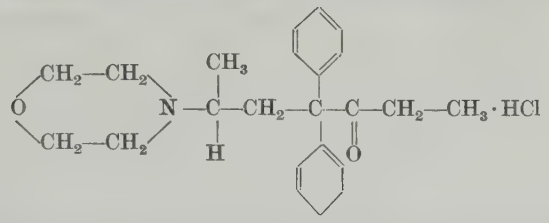
Zur ultravioletten spektrophotometrischen Bestimmung von Theophyllin und Theobromin im Blut und Gewebe empfehlen J. A. Schack und S. H. Waxler[2] die Messung bei 277 und 310 mμ. Beide Stoffe zeigen bei 275 mμ ein ausgesprochenes Extinktionsmaximum und bei 315 mμ ein tiefes Minimum. Zur Extraktion nimmt man 5 ml Vollblut oder 3 ml Plasma, die in einen Schütteltrichter mit 50 ml einer Mischung von 20 Teilen Chloroform und 1 Teil Isopropylalkohol langsam 3 min ausgeschüttelt werden. Den Extrakt filtriert man ab, extrahiert von neuem mit 50 ml der Mischung und fährt so fort, bis 70 ml Filtrat erreicht sind. Gewebe werden fein zerrieben und davon gewöhnlich 5 g in derselben Weise aufgearbeitet. Die gesammelten Extrakte werden mit 5 ml 0,1 n Natronlauge reextrahiert, die wäßrige Schicht durch Zentrifugieren abgetrennt, in eine Quarzküvette gefüllt und die Extinktion gemessen. Man kommt auch mit einer einzigen Extraktion von 50 ml aus, doch ist die Extraktion dann nicht quantitativ, was in Rechnung gesetzt werden muß. Leerwerte mit entsprechenden Organen und reinen Lösungen müssen angesetzt werden.

Da Coffein in alkalischer Lösung unbeständig ist, kann die Lösung in Natronlauge durch 30 min langes Erhitzen im Wasserbad von Coffein befreit werden. Die molekulare Extinktion für eine Theophyllinlösung von 0,001% bei 1 cm Schicht

[1] J. of Pharmacol. **96**, 356 (1949).
[2] J. of Pharmacol. **97**, 283 (1949).

wurde zu 0,569 bestimmt. Da aber der Natronlaugeextrakt nur 70% des Materials der Chloroformextraktion enthält, ergibt sich für eine 5 ml-Probe ein Wert von $K_{Theoph.} = 2{,}514$. Bei Zusatzversuchen von 0,6—10,0 mg Theophyllin pro ml werden 98—99% wiedergefunden. Dies gilt nicht nur für Blut, sondern auch für Leber, Niere, Lunge, Herz, Muskel und Darm, bei denen allerdings die Ausbeuten teilweise bis 90% absinken, auch Theobromin wird wiedergefunden. K. Hinsberg.

Die Bestimmung von Phenodoxon im Harn ist nach J. E. Page und H. H. King[1] wichtig, weil die Substanz als Analgeticum verwendet wird. Sie ist auch mit CB 11 oder Heptalgin bezeichnet worden und hat folgende Konstitution.



Man kann sie aus dem alkalischen Urin mit Toluol ausschütteln und als Salz des Bromphenolblau bestimmen. Phthalatpuffer p_H 4,0 (60 ml 0,05 m Lösung von saurem Kaliumphthalat + 40 ml 0,08% Bromphenolblau-Lösung).

Ausführung: Man nimmt 10 ml einer Lösung, die CB 11 enthält und schüttelt mit 2 ml 10 n Natronlauge + 30 ml Toluol. Von der Toluolphase nimmt man 25 ml in einen zweiten Schütteltrichter, schüttelt mit 20 ml Phthalatpuffer und entnimmt wieder 20 ml der Toluolphase, die 3mal mit je 5 ml 0,1 n Natronlauge extrahiert werden. Hierbei geht das Bromphenolblau, welches als Salz von CB 11 im Toluol gelöst war, in die Natronlauge. Man füllt auf 20 ml auf und colorimetriert mit Ilford-Filter 606. Die Bestimmung ist auf die gleiche Weise im Urin möglich. Es stören aber Codein, Pethidin und Amidon. Besonders bei letzterem ist die Farbentwicklung stärker. K. Hinsberg.

Die colorimetrische Bestimmung von Panthenol und von Pantothenaten wird von E. G. Wollish und M. Shmall[2] in der Weise durchgeführt, daß erst eine hydrolytische Spaltung erfolgt, dann das Lacton der Pantothensäure mit Hydroxylamin angesetzt wird und die rote Farbe des Ferrisalzes der Hydroxamsäure bei 500 mμ gemessen wird. Das Panthenol ist das Amid der Pantothensäure mit α-Oxy-γ-Aminopropan. Die Pantothenate sind die Amide der Pantothensäure mit β-Alanin. Die Methode ist nur anwendbar auf reine Lösungen aus Tabletten oder Ampullen, nicht aber auf biologische Flüssigkeiten und erfordert mindestens 1 mg Pantothenat im ml. *Reagenzien:* 1. Standardlösung: 100 mg% D-Calcium-Pantothenat, 2. Hydroxylaminlösung: 7,5 g Hydroxylamin-HCl in 100 ml n Natronlauge (immer frisch zu bereiten). 3. 0,1%ige Lösung von 2,4 Dinitrophenol in 95%igem Alkohol.

Ausführung: Zu einer Probe, die ungefähr 3 mg Panthenol in 5 ml Wasser enthält gibt man 3 ml n Salzsäure und erhitzt 3 Std auf 80°, dann setzt man 2 ml Hydroxylaminlösung zu und 5 ml n Natronlauge und nach 5 min 3 Tropfen Dinitrophenolindikator und neutralisiert sorgfältig mit Salzsäure bis zum farblosen Endpunkt; alsdann füllt man auf 50 ml auf, entnimmt 5 ml, die mit 1 ml 2%iger Eisen(III)-chloridlösung versetzt werden. Die Ablesung muß nach 45—60 sec erfolgen. Die Hydrolyse des Panthenols ist bei 100° in 1 Std, bei 80° in 2 Std, bei 50°

[1] Analyst (Lond.) **75**, 71 (1950).
[2] Analytic. Chemistry **22**, 1033 (1950).

aber erst nach 16 Std vollendet. Ein Überschuß von Hydroxylamin hat wenig Einfluß auf die Farbe, dagegen ist die Temperatur und vor allen Dingen ein Überschuß von Salzsäure sehr wesentlich. Sie schwächen die Farbe ab. Überschüssiges Eisen(III)-chlorid stört nicht. Die Stabilität der Farbe ist bis 1 min gut, dann erfolgt ein 2. Stabilitätsoptimum zwischen der 2. und 5. Minute, danach nimmt die Farbe kontinuierlich ab. Verglichen mit dem mikrobiologischen Test ergibt sich im Mittel eine Differenz von 2,7%. Panthenollösungen nehmen innerhalb 6 Wochen bei 45° und p_H 4,2 um 17,5% ihrer biologischen Wirksamkeit ab. Unter den gleichen Bedingungen verliert Calciumpantothenat 89%. Bei p_H 6,7 sind beide Lösungen stabil. In Gegenwart anderer Vitamine muß eine Reinigung durch Adsorption an Amberlit IRA-400-OH erfolgen. Die Adsorptionssäule von 14 mm Durchmesser und 200 mm Länge wird zuerst mit 50 ml 2 n Salzsäure, dann mit 25 ml Wasser gewaschen und schließlich mit 50 ml 10%iger Natronlauge aktiviert. Der Überschuß von NaOH wird sorgfältig entfernt. Die so vorbereitete Säule adsorbiert Panthenol quantitativ, welches mit 80 ml Wasser eluiert werden kann. Die Eluate werden auf 10 ml eingeengt, mit 3 ml n Salzsäure hydrolisiert und wie oben beschrieben behandelt. Ölige Lösungen werden mit Petroläther verdünnt, mit Wasser ausgeschüttelt und die Schichten durch Zentrifugieren getrennt. Von den wäßrigen Extrakten werden aliquote Teile verarbeitet. Die Bestimmung gelingt auch in Gegenwart von freier Pantothensäure. K. Hinsberg.

Globulin. *Für die Bestimmung von γ-Globulin* haben J. de la Huerga, H. Popper, M. Franklin und J. I. Routh[1] das nephelometrische Verfahren mit Hilfe von Zinksulfat mit der elektrophoretischen γ-Globulinbestimmung verglichen. Das Ergebnis ist folgendes: Im allgemeinen besteht vollkommene Proportionalität zwischen den beiden Methoden, besonders wenn es sich um γ-Globulinmengen handelt, die zwischen 1 und 2,5% liegen. Bei höheren oder kleineren Konzentrationen ist die Abweichung größer und zwar zeigt es sich, daß die Trübung abhängig ist von der anwesenden Albuminmenge. Bei Untersuchung von 156 verschiedenen Seren lag die Schwankung ungefähr bei ± 15%, so daß die nephelometrische Methode als einfache klinische Methode empfohlen wird. Der durch Zinksulfat niedergeschlagene Eiweißkomplex besteht zwar zum größten Teil aus γ-Globulin nicht aber ausschließlich, wie elektrophoretisch nachgewiesen wurde, und wie es wohl für alle Salzfällungsmethoden zu erwarten ist.

Über die Bestimmung von Serum-γ-Globulin durch Trübungsmessung berichten J. de la Huerga und H. Popper[2]. Das Reagens enthält 189 g Ammoniumsulfat und 29,3 g Natriumchlorid im Liter. Werden von diesem Reagens 5 ml mit 0,1 ml Serum gemischt, so entsteht eine Trübung, die dem γ-Globulingehalt parallel geht und im Photometer mit einem roten Filter gemessen werden kann; sie gehorcht dem Beerschen Gesetz. Die in Einheiten abgelesene Menge kann nach einer empirischen Formel unmittelbar in g-% umgerechnet werden, und zwar sind Gramm% = Einheiten/24,4 + 0,004 (100 — Einheiten). Die Trübung ist für mindestens 10 min beständig. Nach dieser Zeit nimmt die Trübung zu, wahrscheinlich infolge von Hydratation des Niederschlags. Die Temperatur und der p_H-Wert spielen eine bedeutende Rolle. Die Ammonsulfatlösung soll p_H 5,5 haben. Bei Zusatzversuchen werden im Vergleich zu der colorimetrischen Methode von Wolfson und Mitarb. 83—87% wiedergefunden. Zusatz von salzfreiem Menschenalbumin beeinflußte die Trübung nicht. Bei γ-Globulinmengen über 3% muß mit größeren Verdünnungen gearbeitet werden.

---

[1] J. Labor. a. clin. Med. **35**, 466 (1950).
[2] J. Labor. a. clin. Med. **35**, 459 (1950).

Eine mikronephelometrische Methode zur Bestimmung von Globulin und Gesamteiweiß im Liquor cerebrospinalis oder verdünntem Blutserum wird von H. B. Salt[1] beschrieben. Er fällt das Globulin durch 45%iges Methanol bei p_H 6,6 in 1 Std bei 37° aus. Unter diesen Bedingungen wird Albumin nicht mitgefällt, sofern seine Konzentration nicht mehr als 125 mg% beträgt. Das Gesamteiweiß kann unter ähnlichen Bedingungen mit Sulfosalicylsäure gefällt und nephelometrisch bestimmt werden. Zur Messung benutzt er ein selbstkonstruiertes Nephelometer, welches als Beleuchtungsquelle eine Lampe von 6 Volt mit 6 Watt besitzt. Die Wärmestrahlung wird durch ein besonderes Filter absorbiert, das Licht durch eine Reihe von Grauscheiben geschwächt und schließlich durch einen Farbfilter ein monochromatisches Lichtbündel erzeugt. Durch einen verschiebbaren Graukeil kann eine meßbare Lichtschwächung hervorgerufen werden, so daß die Lichtschwächung durch die Eiweißsuspension unmittelbar am Galvanometerausschlag abgelesen werden kann. *Reagenzien:* Gereinigtes Gummighatti. Man löst 1,5 g Gummighatti in 150 ml heißem Wasser, setzt zu der erkalteten Lösung 15 ml 0,067 m Dinatriumphosphat-Lösung und 25 ml 0,067 m KH_2PO_4-Lösung zu und füllt auf 250 ml auf. Der p_H-Wert wird auf 6,6 eingestellt.

Ausführung: Zur Gesamteiweißbestimmung wird Blutserum 60fach verdünnt, Liquor braucht nicht verdünnt zu werden, sofern der Eiweißgehalt 140 mg% nicht überschreitet. Man setzt zu 3 ml 5%ige Sulfosalicylsäurelösung 2 ml gepuffertes Gummighattireagens zu, versetzt dann mit 1 ml der verdünnten Eiweißlösung und mischt sofort durch 10maliges Umkehren. Nach 5 min wird die Lösung in die Photometerzelle gefüllt und gemessen. Bei Verwendung eines roten Filters ist keine Korrektur für Lichtabsorption notwendig. Zur Bestimmung des Globulins wird die Verdünnung so gewählt, daß der Albumingehalt höchstens 125 mg% beträgt, indem Serum oder Liquor mit Kochsalzlösung verdünnt werden. Man vermischt 1 ml Gummighattilösung mit 0,3 ml der Natriumchloridlösung und 2,7 ml Methanol. Dann setzt man 2 ml der Eiweißlösung zu, mischt sofort, läßt 1 Std bei 37° stehen und photometriert dann. Zur Ausrechnung ist eine Eichkurve anzulegen, weil das Beersche Gesetz nicht gilt.

Zur colorimetrischen Mikrobestimmung des Gesamteiweißes in der Serumalbumin - Globulinfraktion verwenden B. Josephson und H. Anduren[2] die Methode von Kingsley, die kürzlich von A. Gornall, C. Bardawill und M. David[3] modifiziert worden ist. Es wird eine 27%ige Natriumsulfatlösung nach Kirbick und Blonstein verwendet. Zur Bestimmung der Gesamteiweiße werden 0,05 ml Serum mit 0,95 ml Natriumsulfatlösung gemischt, alsdann setzt man 4 ml Biuretreagens hinzu und photometriert nach 30—90 min mit dem roten Filter S 53. Der Leerwert wird mit 1 ml Natriumsulfatlösung und 4 ml Biuretreagens festgestellt. Zur Fällung der Globuline mischt man 0,1 ml Serum mit 1,9 ml Natriumsulfatlösung bei 37°. Lösungen und Pipetten müssen vorgewärmt sein. Nach 1 Std wird *bei 37°* filtriert, was besser sein soll, als mit Äther zu zentrifugieren. Mit einer vorgewärmten Pipette entnimmt man 1 ml Filtrat, gibt 4 ml Biuretreagens hinzu und colorimetriert. Die Biuretfarbe ist von der Temperatur abhängig und zwar verursacht je 1° Differenz zwischen 6 und 35° 0,04—0,06% Eiweiß-Fehler. Die Übereinstimmung dieser Mikrotechnik mit einer Makrobestimmung und der Kjeldahl-Bestimmung ist ausgezeichnet. K. Hinsberg.

Adrenalin. *Über die Grundlagen der fluorometrischen Bestimmung von Adrenalin im Blut* stellt A. Lund[4] eingehende Untersuchungen an. Zunächst wird der Oxyda-

[1] J. Labor. a. clin. Med. **35**, 976 (1950).
[2] Acta paediatr. (Stockh.) **38**, 335 (1949).
[3] J. of biol. Chem. **177**, 751 (1949).
[4] Acta pharmacol. (København.) **5**, 75, 121, 231 (1949).

tionsmechanismus, der vom Adrenalin zum Adrenochrom führt, beschrieben. Mit Hilfe eines mit einer Selenzelle ausgerüsteten Fluorometers wird die bei der Oxydation auftretende Fluorescenz gemessen. Sie ist stark abhängig von der NaOH-Konzentration und von der Zeit und erreicht bei 5% NaOH nach etwa 1½ min das Maximum. Wird eine vollkommen sauerstoffreie Adrenalinlösung mit sauerstofffreiem Alkali gemischt, so tritt kein fluorescierendes Produkt auf. Es läßt sich zeigen, daß eine solche sauerstoffreie Lösung unmittelbar mit sauerstoffhaltigem Wasser unter Messung der Fluorescenz titriert werden kann. Bei 3 Atomen Sauerstoff pro Mol. Adrenalin ist die Fluorescenz maximal und fällt dann wieder ab. Adrenalin läßt sich durch Silberoxyd in Gegenwart von Ameisensäure zu Adrenochrom oxydieren. Die Ausbeute beträgt ungefähr 45%, die Konstitution wurde analytisch gesichert. Eine sauerstoffreie Adrenochromlösung zeigt sofort eine starke Fluorescenz, die durch Zusatz von mehr Sauerstoff abnimmt. Auch die eigentliche fluorescierende Substanz, die nicht mit Adrenochrom identisch ist, wurde isoliert und stellt eine Substanz dar, die in gelben Krystallen krystallisiert und bei p_H 6,7 ein Minimum an Löslichkeit zeigt. Eine Lösung dieser Substanz zeigt bei Zutritt von Sauerstoff abnehmende Fluorescenz, die in Gegenwart von NaOH nach 5 min gleich dem Leerwert ist. Es konnte gezeigt werden, daß diese Substanz mit der durch Oxydation von Adrenalin entstehenden fluorescierenden Substanz identisch ist. Der Verfasser nennt sie Adrenolutin. Sie ist ein 1-Methyl-5,6-dioxyderivat des Indoxyls. Adrenolutin zeigt eine spezifische Absorption bei 485 mμ und eine molare Extinktion von 3,64. Die Absorptionskurve ist deutlich von der des Adrenochroms und Adrenalins verschieden. Wird Adrenalin in alkalischer Lösung durch Luft oxydiert, so entsteht maximal nach 1—2 min eine gelb-grüne Fluorescenz, die auf Adrenolutin zu beziehen ist. Die Oxydation erfolgt in 2 Phasen und es wird nur $^1/_4$ des Adrenalins über das Adrenochrom oxydiert. Das Adrenochrom ist in saurer und neutraler Lösung beständig. Die Oxydation des Adrenalins erfolgt am besten mit einem unlöslichen Oxydans (MnO_2) bei p_H 3—8 in 15—30 sec. So wird die Methode brauchbar von Mengen von 10 mg% bis 0,1 μg%. Das so gebildete Adrenolutin wandelt sich bei stark alkalischer Reaktion spontan in den fluorescierenden Körper um und die Fluorescenz ist genau proportional der Konzentration bis 6 μg%. Gemessen wird bei 400 mμ (das Absorptionsmaximum liegt bei 410 mμ) unter Verwendung von Filter BG 12. Zur Bestimmung im Blut wird das Adrenalin zuerst auf eine Aluminiumoxydsäule gesaugt, aus welcher es mit 0,2 n Natriumacetat eluiert werden kann. Der Natriumacetatextrakt wird dann mit 0,1 g Mangandioxyd oxydiert und fluorometrisch bestimmt, indem ein Teil des Extraktes zur Herstellung eines Leerwertes benutzt wird. Der Fehler der Bestimmung wird mit 5—10% angegeben.

Eine gleichzeitige fluorometrische Bestimmung von Adrenalin und Noradrenalin im Blut erreicht A. Lund[1] durch fraktionierte Oxydation zu Adrenochrom, dessen Fluorescenz in einem lichtelektrischen Colorimeter gemessen wird. Es wurde gefunden, daß Adrenalin durch Mangandioxyd bei p_H 3—7 vollständig zu Adrenochrom oxydiert wird, während Noradrenalin bei p_H 3 nur zu 5% oxydiert wird, aber bei p_H 6,5 ebenfalls quantitativ in Adrenochrom übergeführt werden kann. Die beiden Stoffe werden bei p_H 8,5 quantitativ an Aluminiumoxyd adsorbiert und daraus durch Essigsäure eluiert. Das auf 30 ml aufgefülite Eluat wird in 3 Teile von je 10 ml geteilt, wovon man den ersten Teil A dazu verwendet, um zu bestimmen, welche Mengen von 0,2 n Salzsäure bzw. 0,8 m Natriumphosphat-Lösung benötigt werden, um einen p_H-Wert von 3,0 bzw. 6,5 zu erreichen. Der Teil B des Eluates wird darauf mit der benötigten Menge Salzsäure versetzt, man oxydiert 60 sec mit Mangandioxyd, zentrifugiert, setzt 1 ml eines Gemisches von 1 ml 20%iger Natron-

[1] Acta pharmacol. (Københn.) **6**, 137 (1950).

lauge und 0,2 ml 1%iger Ascorbinsäure-Lösung zu 8 ml Zentrifugat und mißt die Fluorescenz. Der Teil C wird auf p_H 6,5 eingestellt, 20 sec mit Mangandioxyd oxydiert und weiter wie Teil B behandelt. Aus der Differenz der gemessenen Fluorescenzen läßt sich der Gehalt an beiden Stoffen berechnen. Da im allgemeinen von Noradrenalin nur halb so viel vorkommt, wie von Adrenalin, kann die 5%ige Oxydation von Noradrenalin bei p_H 3 vernachlässigt werden. Schließlich müssen die gefundenen Werte noch mit 1,25 multipliziert werden, da bei der Adsorption und Elution ein Teil verlorengeht. K. Hinsberg.

Die quantitative Bestimmung von Dehydroisoandrosteron (D.) in reinen Lösungen wird von C. C. Jensen[1] auf Grund der von W. Dirscherl und F. Zilliken[2] angegebenen Reaktion mit Schwefelsäure beschrieben. Von den geprüften Steroiden stört nur Androstendion, welches ebenfalls eine blaue Farbreaktion gibt. Die ursprüngliche Versuchsanordnung wurde in folgender Weise abgeändert: 0,1 ml Äthanollösung von D. wird mit 2 ml konz. Schwefelsäure möglichst schnell Tropfen für Tropfen versetzt und 27,5 min auf 60° erhitzt, danach kühlt man im Eiswasser, setzt 3½ ml Äther zu und kocht ein 2. Mal 2 min im Wasserbad. Die so erhaltene Farbe wird bei 570 mμ gemessen. Es ergibt sich, daß die Farbe der Konzentration bis zu 100 μg D. proportional ist. Die angeführten Bedingungen sind optimal, insbesondere ist gefunden worden, daß nur in Gegenwart von 0,1 ml Äthanol das Optimum der Farbentwicklung einsetzt, während bei mehr Äthanol die Farbe rasch abnimmt. Die Extinktionen wurden auch bei 500, 530 und 610 mμ gemessen, aber die von 570 mμ ergab die besten Werte.

Für die Untersuchung von Harnextrakten auf Dehydroisoandrosteron dient nach C. C. Jensen[3] mit geringfügigen Abänderungen das gleiche Verfahren. Man verwendet 0,1 ml Harnextrakt, der 5—50 μg Dehydroisoandrosteron enthält und $^1/_{210}$ der Tagesmenge entsprechen soll. K. Hinsberg.

Die Bestimmung der Nicotinsäure haben Th. E. Friedemann und E. J. Frazier[4] neu bearbeitet unter Verwendung einer gepufferten CNBr-Lösung. *Reagenzien: CNBr-Lösung:* 80 g Brom (27 ml) werden unter Eiskühlung in 500 ml Wasser gegeben. Dazu gibt man unter weiterer Kühlung in Eis aus einer Bürette 10%ige NaCN-Lösung langsam zu, bis die äquivalente Menge (Entfärbung) + 10 Tropfen verbraucht ist. Man ergänzt mit Wasser zu 1000 ml und bewahrt im Eisschrank auf. *Pufferlösung:* Man wägt 25 g KH_2PO_4 in einem 500 ml-Meßkolben ab und füllt mit Bromcyanlösung zur Marke auf. Die Lösung ist 2 Monate in der Kälte haltbar. *Metol-Lösung:* 8%ige Lösung von umkryst. Metolsulfat in 0,5 n Salzsäure. *$Ca(OH)_2$-Suspension:* 250 g CaO werden in 500 ml H_2O suspendiert und diese Suspension wird so weit mit Wasser versetzt, daß sie 2 Äquivalente $Ca(OH)_2$ je l enthält. Zinksulfatlösung: Die Lösung von 800 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ wird mit Wasser auf 1 l verdünnt. Nicotinsäurestandard: 500 mg Nicotinsäure + 5 ml 10 n H_2SO_4, Wasser ad 500 ml.

Ausführung: 2 g der trockenen Probe werden mit 25 ml 2 n Schwefelsäure, feuchte entsprechend dem Wassergehalt mit 10 n Schwefelsäure versetzt, so daß die Endkonzentration der Säure 2 n ist. Bei Verwendung von $Ca(OH)_2$ nimmt man 10 ml $Ca(OH)_2$-Suspension (die 20 ml n Alkali äquivalent ist) und füllt mit Wasser auf 50 ml auf. Man erhitzt die Probe ebenso wie die Leerversuche 90 min im kochenden Wasserbad unter gelegentlichem Schütteln. Danach wird zentrifugiert. Die sauren Proben können vor dem Zentrifugieren mit $CHCl_3$ entfettet werden. Von

---

[1] Acta endocrinol. (Køben.) **4**, 140 (1950).
[2] Naturwissensch. **31**, 349 (1943).
[3] Nature (Lond.) **165**, 321 (1950).
[4] Arch. of Biochem. **26**, 361 (1950).

der klaren Lösung entnimmt man einen aliquoten Teil, säuert, falls alkalisch, mit 0,5 ml 8 n Salzsäure an, setzt 2 ml $ZnSO_4$-Lösung und je 2 Tropfen Caprylalkohol und Phenolphthalein-Lösung zu, alkalisiert zuerst mit 4 n, dann mit n-Natronlauge bis eine rosa Farbe bestehen bleibt. Dann bringt man die Farbe mit 5 n Schwefelsäure zum Verschwinden und füllt auf 50 ml auf. Nach 10 min wird zentrifugiert. Die Probe kann 2 Wochen im Eis stehen ohne sich zu verändern. Je 5 ml Filtrat mit 1—10 μg Nikotinsäure werden in 4 Kolben A, B, C, D gefüllt, die sich in einem Thermostaten von 50 $\pm$ 2° C befinden. Nach A und C kommen dann 2 ml CNBr-Puffer aus einer Bürette (!), nach B und D 2 ml 5%ige KH_2PO_4-Lösung in regelmäßigen Intervallen. Nach genau 10 min stellt man in ein Wasserbad von 25° und gibt in A und B 3 ml Metol-Lösung und in C und D 3 ml 0,5 n Salzsäure. Nach 60 min wird photometriert (Evelyn Filter 400). A entspricht der Probe, B dem Leerwert. C zeigt, ob mit CNBr störende Stoffe vorliegen, und D, ob die Probe eine Eigenfärbung hat. Es ist nicht immer nötig alle Proben anzusetzen. Es sind z. B. beim Blut alle Leerwerte sehr hoch, dsgl. bei Faeces. Bei Pankreas ist aber C und D gleich Null, wenn mit $Ca(OH)_2$-Lösung aufgeschlossen wird. Bei Cerealien siehe Tabelle im Original. Die in der Vorschrift angegebenen Temperaturen haben sich als optimal erwiesen, ebenso die Zeiten und die Pufferzusammensetzung. Bei der Kupplung mit einem Amin muß die Acidität der Lösung in engen Grenzen gehalten werden. Die Reaktion von CNBr mit dem Vitamin ist keine einfache Addition, denn die Reaktionsprodukte, die bei p_H 6—7 bei Raumtemperatur erhalten werden, unterscheiden sich deutlich von jenen, die bei höherer Temperatur in Phosphatpuffer erzeugt werden. Metol, ein sekundäres Amin, reagiert in wäßriger oder verdünnter Säure gleich, aber primäre Amine reagieren ganz anders, wie in besonderen Versuchsreihen gezeigt wurde. Insbesondere ist die *Stabilität* der Farbe sehr verschieden. Die Farbtiefe ist nicht sehr verschieden. Zur Entfärbung wird $Zn(OH)_2$ empfohlen, weil es keine Verluste an Vitamin verursacht, während Lloyds Reagens oder $Pb(OH)_2$ allein oder zusammen geringe Verluste, Tierkohle sogar große Verluste verursachen kann. Beim Aufschluß der Probe ist zu beachten, daß $Ca(OH)_2$ keine Stoffe erzeugt, die mit dem Amin reagieren, auch Nicotinsäureamid wird nicht in Nicotinsäure verwandelt, was sehr leicht bei Benutzung von 2 n Schwefelsäure geschieht. $Ca(OH)_2$ ist im allgemeinen bei stärkehaltigem Pflanzenmaterial vorzuziehen. Das Metol kann wie folgt umkryst. werden: 1500 ml, etwa 0,1 n-H_2SO_4 werden zum Kochen erhitzt und 300 g Metol + 2 g $NaHSO_3$ gelöst. Man entfärbt, wenn nötig mit 25 g Norit, saugt durch einen heißen großen Büchner-Trichter, löst im Filtrat nochmals 1 g $NaHSO_3$ auf und fällt mit 2 l Alkohol. Die über Nacht auf Eis ausgefallenen Krystalle werden abgesaugt, mit 95%igem Alkohol gewaschen und im Vacuum über $CaCl_2$ getrocknet. Ausbeute 85%. K. Hinsberg.

Eine Mikromethode zur Bestimmung des Gesamttocopherols im Blutserum wird von M. L. Quaife, N. S. Scrimshaw und O. H. Lowry[1] beschrieben. Man benötigt absoluten Äthylalkohol, der über KOH destilliert wurde, ferner Xylol, 0,12%ige Lösung von α,α'-Dipyridyl in n-Propylalkohol und 0,12%ige $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$-Lösung in absolutem Alkohol. 60 mm³ Plasma werden mit 60 mm³ Alkohol gefällt und dann mit 60 mm³ Xylol unter heftigem Schütteln extrahiert. Man zentrifugiert, entnimmt 40 mm³ der Xylolschicht, gibt 40 mm³ α,α'-Dipyridyl-Reagens zu und mißt die Extinktion bei 460 mμ. Zu 60 mm³ der Mischung gibt man 13 mm³ Ferrichlorid-Lösung, mischt 30 sec und mißt die Absorption nach 1½ min bei 520 mμ. Man findet mg% Vitamin E $= \frac{D_{520} - 0{,}29 \cdot D_{460}}{D_{520} \text{ vom Standard}} \times$ mg% Vitamin E im Standard. *Carotin* kann aus der Extinktion bei 460mμ × 856 bestimmt werden.

[1] J. of biol. Chem. 180, 1229 (1949).

Der Vorteil des Verfahrens liegt in den kleinen Substanzmengen. Der Vergleich mit der Standardmethode gibt gute Übereinstimmung. Zusatzversuche ergeben einen Verlust von 4,5%. Im Serum ist bei — 23° das Tocopherol 8 Wochen stabil.
K. Hinsberg.

Zur Bestimmung von Ergothionein in reinen Lösungen und im Blut verwendet G. Hunter[1] die von ihm früher nur für reine Lösungen ausgearbeitete Methode, die auf der Umsetzung mit dem Diazoreagens nach Koessler und Hanke beruht. Das Diazoreagens wird hergestellt, indem man in einem eisgekühlten Meßkolben von 50 ml 1,5 ml einer Sulfanilsäurelösung (9 g + 90 ml 37%ige Salzsäure ad 1000) mit 1,5 ml 5%iger Natriumnitrit-Lösung mischt, nach 5 min weitere 6 ml Nitritlösung zufügt und unter ständiger Eiskühlung zur Marke auffüllt. — Alkalische Pufferlösung: 1 g wasserfreie Soda, 10 g Natriumacetat ad 100.

Ausführung: 1 ml Lösung und 1 ml Wasser + 1 ml Diazoreagens + 2 ml Pufferlösung geben innerhalb 45 sec eine klare orange-gelbe Lösung. Man gibt schnell 5 ml 10 n NaOH-Lösung zu, erwärmt in der Hand und colorimetriert, nachdem die Gasblasen entwichen sind. Das Maximum der Absorption liegt bei 495 –550 mμ; Bis 0,04 mg Ergothionein in 10 ml ist das Beersche Gesetz erfüllt. Im Wolframatfiltrat von Blut wird keine Diazoreaktion auf Ergothionein beobachtet. Wird aber das Filtrat mit Uranylacetat gefällt und nachher mit 10%iger $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$-Lösung von Uranyl befreit, so tritt die Reaktion prompt ein. Reine Wolframatfiltrate hemmen in größeren Mengen die Farbentwicklung reiner Ergothioneinlösungen, auch Cystein hemmt stark. Am besten ist die Fällung mit basischem Bleiacetat (Goulards-Reagens). Nachdem das Eiweiß durch Kochen mit schwacher Essiglösung in Blut- oder Serumverdünnungen von 1 : 5 bis 1 : 10 gefällt ist, wird Bleiacetatlösung zugegeben. Bei der Bleiacetatfällung muß etwas Oxalat zugegen sein, damit das Filtrat klar wird. Durch Uranylacetat wird etwas Ergothionein mitgerissen. Zur Enteiweißung in Verdünnungen 1:10 nimmt man für 1 Vol Blut 9 Vol. 0,0045 n Essigsäure, für 1 Vol. Blutkörperchen 9 Vol. 0,003 n Essigsäure und für 1 Vol. Plasma 9 Vol. 0,0055 n Essigsäure. Die Essigsäure-Lösungen enthalten 160 mg Natriumoxalat je Liter. In Verdünnungen 1 : 5 kommen für 1 Vol. Probe je 4 Volumina Essigsäure-Lösungen zur Anwendung, die etwa 2,25mal so stark sind wie die angegebenen. Goulards-Reagens wird hergestellt indem man 220 g Bleiacetat und 140 g PbO mit einem Liter Wasser ungefähr 30 min kocht, nach dem Abkühlen filtriert und auf 1 l auffüllt. — Man koaguliert mit Essigsäure in einem Zentrifugenglas in 1—2 min bei 100°, kratzt die Wände ab, zentrifugiert, dekantiert und gibt zu der Flüssigkeit 0,05 ml Goulards-Reagens, mischt, zentrifugiert wieder, dekantiert in ein 2. Glas und stellt die Diazoreaktion wie oben beschrieben an. Ergothioneinmengen zwischen 8,5 und 2,3 mg% werden mit einem maximalen Fehler von 0,15 mg wiedergefunden. K. Hinsberg.

Für die colorimetrische Bestimmung von Mannosestreptomycin und Dihydromannosestreptomycin eignet sich nach J. A. Kowald und B. Robert[2] das Anthron-Reagens nach R. Dreywood[3] zum Nachweis der Kohlenhydrate. Als Reagenzien werden benötigt: Eine 0,2%ige Anthron-Lösung in 95%iger Schwefelsäure (1 l konzentrierte Säure zu 50 ml. Wasser unter Kühlung zugeben), sowie Mannose rein mit einem spez. Drehwert von + 14,25°. Die Bestimmung wird in einem Spektrophotometer vorgenommen. Für die Testbestimmung werden Vergleichsbestimmungen mit Mannose in einer Reihe von 5 bis 50 μg durchgeführt.

[1] Canad. J. Res. (Sect. E) **27**, 230 (1949).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 1383 (1949).
[3] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 499 (1946).

Für die notwendige Konzentration an Streptomycin wird eine Menge von 300 μg/ml genügend sein. Man gibt zu 5 ml der Streptomycin-, bzw. der Mannosestandardlösung 10 ml Anthron-Reagens und mischt unmittelbar darauf. Hat sich die Mischung abgekühlt (Reaktionswärme), so werden sämtliche Röhrchen mit der Standardprobe gleichzeitig bestimmt. Das Maximum der Absorption liegt bei 620 mμ. Die Blindprobe wird mit 5 ml Wasser und 10 ml Reagens durchgeführt. Für jede Bestimmungsreihe ergibt sich der Umwandlungsfaktor

$$K = \frac{C}{D},$$

wo C die Konzentration an Mannose und D die Absorptionsdichte bedeuten. Mit diesem Wert wird der Mannosegehalt der Streptomycinlösung und aus letzterem der Gehalt an Mannosestreptomycin und an Dihydromannosestreptomycin bestimmt. E. Baertich.

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Die quantitative Bestimmung von Halogenkohlenwasserstoffen, darunter des besonders giftigen *Trichloräthylens*[1] bewerkstelligt E. Schifferli[2] durch pyrogene Zersetzung bei 820 bis 830° in einem Quarzrohr. Das abgespaltene Halogen wird in einem Kugelrohr in vorgelegter Silbernitratlösung aufgefangen und entweder das Halogensilber gewogen oder das überschüssige Silber nach Volhard zurücktitriert. Es können sowohl Luftanalysen durchgeführt werden, wie auch Harnanalysen, bei welchen die Harnprobe in einem Wasser- oder Sandbad erhitzt wird, indem gleichzeitig Luft durchgesaugt wird, die vorher durch Silbernitrat gereinigt war. Normale kohlenwasserstoffreie Harne täuschen einen Trichloräthylengehalt von 0,0017—0,0144 g pro Liter vor. K. Hinsberg.

Zur Anwendung der Ross-Reaktion[3] auf Trihalogenderivate, z. B. Chloral, Chloroform, Trichloräthylen bei toxikologischen Untersuchungen von Blut, Organteilen und Urin veröffentlichen H. Griffon, N. Mossanen und J. Legault-Démare[4] eine verbesserte Vorschrift. Im Reagensglase fügt man zu 5 ml Pyridin 1 ml wässeriger Lösung der Trihalogenverbindung, so daß der Gesamtwassergehalt 20% nicht übersteigt und die Mischung homogen bleibt. Dazu gibt man ganz wenig 10%ige Lauge, auf 5 ml Mischung 2 Tropfen, schüttelt, bringt für 3 min ins kochende Wasserbad und kann sofort im Photocolorimeter messen. Man vergleicht gegen Eichkurven. Trichloräthylen liefert erst ab 100 μg genaue Werte, während Chloral und Chloroform empfindlicher, bis zu wenigen μg nachweisbar sind. Man kann ähnlich wie bei Alkoholuntersuchungen die Lösungsmittel durch Destillation gewinnen. Außerdem wird vorgeschlagen, Blut in zwei bis drei Waschflaschen durch Luftdurchsaugen von den Lösungsmitteln zu befreien und diese in wässerigem Pyridin aufzufangen. Auch Auslaugung mit Aceton, 10 bis 20 ml pro 10 ml Blut, und Weiterbehandlung von 1 ml wie oben liefert schnelle Orientierungsergebnisse. Organteile werden mit Sand verrieben, mit der doppelten Menge Aceton ausgelaugt, filtriert oder zentrifugiert und in gleicher Weise untersucht. Urin wird, wie anfangs beschrieben, in wässeriger Lösung mit nicht über 20% Wassergehalt untersucht. Die Urineigenfärbung beeinträchtigt die Meßgenauigkeit nicht sehr. H. Zellner.

[1] Über die Bestimmung des Trichloräthylens in Wasser vgl. diese Z. **131**, 315 (1950).

[2] Z. Unfallmed. u. Berufskrkh. (Bern) **43**, 54 (1949).

[3] J. of biol. Chem. **58**, 641 (1923).

[4] Ann. pharmac. franç. **7**, 578 (1949).

Zur Bestimmung von Trichloressigsäure, die als Stoffwechselprodukt von Trichloräthylen im Urin erwartet wird, verwenden R. Frant und F. Westendorp[1] die Reaktion mit Pyridin in alkalischer Lösung, wobei Orangefärbung auftritt. CO_2 ändert die Farbe ins Gelbe und muß daher ausgeschlossen werden. Reagens: 100 ml Pyridin werden mit 40 ml Wasser und 0,48 ml 15%iger NaOH-Lösung gemischt.

Ausführung: Zu 25 ml der Probe (Harn) gibt man 10 ml 12,5 n Natronlauge und 10 ml reinstes Aceton, und schüttelt 5 min heftig. Ein von Trichloressigsäure freier Harn wird in der gleichen Weise behandelt und eine Probe von 24 ml des Leerharnes, dem 1 ml einer 0,15%igen Trichloressigsäurelösung zugesetzt wurde. 2 ml des Acetonextraktes oder, wenn viel Trichloressigsäure vorhanden ist, weniger, die aber mit dem Leerharnextrakt auf 2 ml aufgefüllt werden muß, versetzt man mit 4 ml Pyridinreagens und verschließt durch einen Baumwollpfropfen, der mit Kalilauge benetzt ist. Auf diese Weise wird Kohlensäure ferngehalten. Man erhitzt 7 min auf 70°, dann setzt man 1 ml ausgekochtes Wasser zu und colorimetriert mit 5 mm-Küvette bei 5400 Å. Unter diesen Bedingungen ist die Reaktion bis 10 μg pro ml brauchbar. Für 60 μg pro ml wird eine Extinktion von 0,32 gefunden. Bei Zusatzversuchen von 40 bis 267 μg pro ml schwankte der Fehler von — 9,6 bis + 2,9%. K. Hinsberg.

Bei der Untersuchung von Bleivergiftungen bei Tieren geht D. J. Brown[2] folgendermaßen vor: Er nimmt 20 g der Probe (Organe oder Magen, bzw. Darm-Inhalt) und erhitzt sie mit 1 ml verdünnter Schwefelsäure (1:5) im Tiegel. Dann wird 2 Std bei 500° verascht (bei flüssigem Probematerial wird vorher zur Trockne verdampft). Nach Abkühlen gibt man 1 ml konz. Salzsäure hinzu, stellt den Tiegel mehrere min auf das Wasserbad und fügt jetzt 2 ml verd. Salpetersäure hinzu. Man filtriert in einen 100 ml-Meßkolben, wäscht mit dest. Wasser nach und füllt zur Marke auf. Ein aliquoter Teil wird in einem 100 ml-Becherglas mit verd. Ammoniak (1:3) neutralisiert. Dann wird mit 5%iger Citronensäure angesäuert und mit Ammoniak wieder alkalisch gemacht. Die Lösung wird aus dem Becherglas in einen 250 ml Scheidetrichter übergeführt und mit 15 ml Reagens (hergestellt aus 30 ml 5%iger Kaliumcyanidlösung, 15 ml 5%iger Citronensäurelösung und 5 ml Ammoniak [D = 0,880] durch Verdünnen mit 450 ml dest. Wasser) und 10 ml Dithizonlösung (10 mg in 400 ml Chloroform) versetzt. Nach Umschütteln und Absetzen wird die Dithizonschicht in einen andern Scheidetrichter ablaufen gelassen und die wäßrige Schicht nochmals mit Dithizonlösung ausgeschüttelt, bis diese Lösung grün bleibt. Die vereinigten Dithizonextrakte werden mit 20 ml eines bleifreien Reagenses (hergestellt aus 10 ml 5%iger Kaliumcyanidlösung und 5 ml Ammoniak [D = 0,880] und Verdünnen auf 500 ml mit dest. Wasser) so lange geschüttelt, bis das zugefügte Reagens farblos bleibt. Der Dithizonextrakt wird in einem 50 ml-Meßkolben mit Chloroform aufgefüllt. In einem Colorimeter wird mit einer in gleicher Weise behandelten Standardlösung verglichen. L. Acker.

Zum Nachweis und zur Bestimmung kleinster Thalliummengen in Leichenteilen geben H. Jansch und F. X. Mayer[3] die für solche forensischen Untersuchungen erforderliche chemische Aufbereitung und Anreicherung bekannt.

Das Verfahren sieht eine Ausfällung als Thalliumsulfid bei Gegenwart von Eisen(III)-Ionen und eine Oxydation an der Luft zu Thallium(I)-sulfat vor. Das im Überschuß vorhandene Eisensulfid wird durch vorsichtiges Erhitzen in Eisen-

[1] Analyst (Lond.) **75**, 462 (1950).
[2] Analyst **74**, 602 (1949).
[3] Mikrochemie (Wien) **35**, 310 (1950).

oxyd übergeführt und das Thalliumsulfat mit heißem Wasser und verdünnter Essigsäure aufgenommen. An 4 Fällen der Praxis wird die Brauchbarkeit der Methode dargelegt.

Die zerkleinerten Organteile — bis zu 1000 g — werden in üblicher Weise nach Fresenius-Babo in der Hitze mit Kaliumchlorat-Salzsäure aufgeschlossen. Der durch Filtrieren abgetrennte unlösliche Anteil wird mit Wasser gewaschen, getrocknet, verkohlt und vorsichtig verascht. Die Asche untersucht man dann spektralanalytisch auf etwa noch vorhandene Thalliumspuren. Filtrat und Waschwasser werden mit H_2S gesättigt, den Niederschlag trennt man ab, wäscht ihn aus und untersucht ihn gegebenenfalls auf Arsen, Quecksilber und Wismut. Die abfiltrierte Flüssigkeit (F) wird nach Zugabe von wenig 10%iger Eisen(III)-chloridlösung bei ammoniakalischer Reaktion mit gelbem Ammoniumsulfid versetzt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, mit Wasser, das etwas Ammoniumsulfat und gelbes Ammoniumsulfid enthält, ausgewaschen, getrocknet und bei gelinder Hitze im Muffelofen erhitzt. Die Asche wird mit heißem Wasser und dann mit heißer, verdünnter Essigsäure ausgelaugt. Das Filtrat dieses Auszuges dampft man nach Zusatz von schwefliger Säure ein, der Rückstand wird in wenig heißem Wasser aufgenommen. Mit einem Teil der Lösung können die chemischen Reaktionen auf Thallium (I)-Ion und die spektroskopische Untersuchung (Flammenreaktion) durchgeführt werden. Der Rest der Lösung dient zur quantitativen spektralanalytischen Bestimmung. Bei der Verarbeitung von *Knochen* erweist sich der große Gehalt an Calciumphosphat als sehr störend bei Fällung mit Ammonsulfid. Daher wird die Flüssigkeit (F) nach Vertreiben des Schwefelwasserstoffes bei schwach saurer Reaktion (p_H = 3—4) mit einigen ml einer 5%igen Kupfersulfatlösung und darauf mit Kaliumjodid in genügender Menge versetzt. Der Niederschlag von Kupfer(I)-jodid und mitgerissenem Thallium(I)-jodid wird nach längerem Absitzen abgetrennt, mit verdünnter, etwas Kaliumjodid enthaltender Essigsäure ausgewaschen. Nach Oxydation mit Salpetersäure wird das Jod vertrieben, das Kupfer wird nach Verdünnen mit Wasser mit Schwefelwasserstoffgas ausgefällt. Das klare Filtrat versetzt man mit etwas Eisenchlorid und fällt bei ammoniakalischer Reaktion mit gelbem Schwefelammon. Der Niederschlag wird dann weiter wie oben aufgearbeitet. *Haare, Nägel* oder *sehr kleine Mengen von Leichenteilen* verascht man am besten mit Schwefelsäure-Salpetersäuregemisch nach Neumann. Auch hier wird vorteilhaft das Thallium als Sulfid ausgefällt. *Graberde,* besonders bei reichlichem Kalkgehalt, wird nach vorsichtiger Veraschung im Muffelofen mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen. Ebenso wird *Sargholz* in zerkleinertem Zustand verascht und die Asche mit verdünnter Schwefelsäure ausgelaugt. Aus den schwefelsäurehaltigen Filtraten wird dann in der beschriebenen Weise das Thallium als Sulfid gefällt.

Die spektralanalytische Bestimmung wird in Form der Lösungsspektralanalyse nach G. Scheibe und A. Rivas[1] durchgeführt unter Verwendung der von K. E. Mann[2] empfohlenen Trägerelektroden aus eloxiertem Reinstaluminium. Auf diese Weise lassen sich noch Thalliummengen von 10^{-7} g/0,01 ml mit einem mittleren Fehler von $\pm$ 7% bestimmen. Als Bezugselement dient Kobalt. Die Analysenlinien sind Tl = 3775,72 Å, Co = 3645,47 Å. K. Gaede.

[1] Z. angew. Chem. **49**, 443 (1936); vgl. diese Z. **107**, 357 (1936).
[2] Aluminium **23**, 140 (1941).

Namen- und Sachverzeichnis zum 133. Band.

Namenverzeichnis.

([Or] bedeutet Originalabhandlung, [L] Literaturbesprechung.)

Abrahamczik, E. Oberflächenstrahler als Wärmequelle für analytische Arbeiten 144 [Or].

Agassant, P. und Andrieux, J. L. Kohlenstoffbestimmung im Stahl 234.

Aitkenhead, W. C. und Middleton, A. R. Bestimmung von Germanium 187.

Alimarin, I. P. Bestimmung des Germaniums durch Fällung mit Tannin 401.

Alimarin, I. P. und Podval'naya, R. L. Ausschütteln von Niob(III)-rhodanid 115.

Analytical Methods Committee, Bestimmung von Carotin in grünen Blättern 387.

Anders, H. K., siehe Urone, P. F.

Anderson, A. D., siehe Bower, R. S.

Andrieux, J. L., siehe Agassant, P.

Anduren, H., siehe Josephson, B.

Angern, O., siehe Pfeiffer, P.

D'Ans, J. und Kanakowsky, Th. Bestimmung kleinster Jodmengen in jodierten Salzen 449. — Siehe auch Smith, A.

Astruc, H. und Castel, A. Bestimmung von Gerbstoff 347.

Atkinson, H. J., Bishop, R. F. und Levick, R. Bestimmung von Phosphor in Bodenauszügen 214.

Auerbach, M. E., siehe McChesney.

McAuliff, J. S., siehe McChesney.

Aunis, G., siehe Lang, F. M.

Autenrieth-Keller, Quantitative chemische Analyse zum Gebrauch in Chemischen und Pharmazeutischen Laboratorien 360 [L].

Averell, P. R. und Norris, M. V. Mikrobestimmung von Parathion 237. — Mikronachweis von Parathion 238.

Ayres, G. H. und Quick, Qu. Spektrophotometrische Bestimmung von Iridium 453.

Ayres, G. H. und Young, F. Spektrophotometrische Bestimmung von Ruthenium 450.

Babaev, M. V. Phosphorbestimmung in Ferrochrom 233.

Babkin, M. P. Qualitative Analyse von Stahl durch Tüpfelreaktionen 220.

Bacon, A. Photometrische Bestimmung von Phosphor in Stählen mit geringem Phosphorgehalt 232.

Baier, R., siehe Diemair, W.

Bailey, H. C. Ausschütteln der Rhodanwasserstoffsäure aus wäßrigen Lösungen 112.

Baker, B. B. und MacNevin, W. M. Bestimmung kleiner Mengen Wasser in Kohlenwasserstoffen 376.

Baker, R. W. R. Polarographische Bestimmung von Blei im Harn 437.

Baker, W. A. Apparat zur Bestimmung des Sauerstoffs in Metallen 294.

Bamberger, E. Schmelzdiagramm inhomogen schmelzenden Verbindungen 32.

Bank, H. N., siehe Seaman, W.

Banks, Ch. V., siehe Stage, D. V.

Barbieri, G. A. Ausschütteln von Rhodium(III)-rhodanid 115.

Bardawill, C., siehe Gornall, A.

Barker, H. G., siehe Cummins, A. J.

Barnes, H. Nitratbestimmung mit 2,4-Xylenol 369.

Barnes, R. B. und Stock, Ch. R. Apparat zur Trübungsmessung 360.

Le Baron, F. N., siehe Schaffer, N. K.

Barreveld, A., siehe Kentei, A.

Bartha, L., siehe Szabó, Z. G.

Barthel, J., Herglotz, H. und Lißner, A., Bestimmung des Gesamtschwefels in festen Brennstoffen 217.

Baxter, G. F. u. Mitarb., Hydrolyse von Bleibromid 87.

Beach, A. L., siehe Guldner, W. G.

Beamish, F. E., siehe Hill, M. A.; sowie Jackson, D. S., Ryan, D. E., und Thiers, R. E.

Beard, J. W., siehe Lanni, F.

Beckman, A. O., siehe Gilbert, P. T.

Beeghly, H. F. Bestimmung des Aluminumnitrid-Stickstoffs im Stahl 228.

Behre, A. Chemisch-Physikalische Laboratorien und ihre neuzeitlichen Einrichtungen 195 [L].

Belcher, R. Silbervanadat als Absorptionsmittel für SO_2 und Halogen 370.

Belcher, R. und Nutten, A. I. Kalium- und Natriumbestimmung in Kohlenaschen 213.

Bennett, E. L., Harley, J. H. und Fowler, R. M. Bestimmung kleiner Kohlenstoffgehalte im Stahl 235.

Benette, M. und Yuile, D. Schmelzpunkt von Citronensäure-1-Hydrat 34.

Bergamini, C. Colorimetrische Bestimmung von Fluor-Ion 293.

Bergmann, M. Racemisierung von Aminosäuren und Peptiden durch katalytische Einwirkung von Essigsäureanhydrid 22.

Bergmeyer, H.-U., siehe Dirscherl, W.

Bertram, F. Bestimmung von Zinn, Blei, Kupfer, Eisen, Aluminium und Cadmium in metallischem Zink 296.

Bertrand, D., siehe Bertrand, G.

Bertrand, G., Bertrand, D. und Courty. Spektralanalyse 365.

Bertrand, M. Bestimmung von Coffein in Kolasamen 384.

Berzelius. Fällung des Lithiums als Phosphat 44.

Beukenkamp, W. und Riemann, W. Trennung von Natrium, Kalium und Magnesium. 211

Bhattacharya, P. B., siehe Khanna, K. L.

Biedermann und Schwarzenbach. Komplexometrische Titration der Erdalkalien 281.

Biffen, F. M. Flammenphotometrische Bestimmung von Kalium und Natrium in Glas- und Tonmaterialien 203.

Bishop, R. F., siehe Atkinson, H. J.

Bisset, C. C., siehe Turner, W. E. St.

Bjerrum, N. Ausschütteln der Rhodanwasserstoffsäure aus wäßrigen Lösungen 112.

Bjerrum, N. und Kirschner, A. Extraktion Gold(III)-rhodanid 115.

Black, J. A., siehe Waldkley, A.

Blaedel, W. J. und Malmstadt, H. V. Apparat für Hochfrequenz-Titrationen 361. — Mercurimetrische Chloridbestimmung 361.

Blake, G. G. Leitfähigkeitstitration 199.

Blicke und Mitarbeiter. Herstellung von Tetraphenylarsoniumbromid 98.

Bloch, G. A., siehe Kulberg, L. M.

Blom, J., und Treschow, C. Nitratbestimmung mit 2,4-Xylenol 369.

Blum, R. C., siehe Gunther, F. A.

Bock, E., siehe Fischer, W.

Bock, R. Trennung anorganischer Stoffgemische durch Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln. 6. Verteilung von Metallrhodaniden zwischen wäßrigen Lösungen und Diäthyläther 110 [Or]. — siehe auch Fischer, W.

Bode, H. Bestimmung des Platins mit Tetraphenylarsonium-Ion 95 [Or]. — siehe auch Geilmann, W.

Bode, H., und Strassmann, F. Zum 60. Geburtstag von Herrn Prof. Dr. W. Geilmann 1 [Or].

Bodor, A., siehe Erdey, L.

Böttinger, C. Nachweis von Traubengerbstoff 346.

Bogue, R. H., siehe Eubank, W. R.

Boltz, D. F., siehe Telep, G.

Bond, A. C., siehe Finholt, E. A.

Bondarenko, A. N., siehe Smirnov, W. A.

Bonneau, M. Bestimmung von Kohlenoxyd im Blut 395.

Borchers, P., siehe Fischer, W.

Borelli, V. Quecksilberperchlorate 150.

Bowen, C. V., und Edwards jr, F. Polarographische Bestimmung von Parathion 237.

Bower, R. S., Anderson, A. D., und Titus, R. W. Bestimmung von Coffein in Kaffee oder Tee 384.

Boyd, J. M., und Logan, M. A. Formaldehydbestimmung 380.

Braemer, S. Nachweis von Traubengerbstoff 346.

Bramley, A., siehe Philip, J. C.

Brandt, K., und Dahlenborg, H. Jodometrische Bestimmung von Benzoylperoxyd in Fetten 449.

Brandt, W. W., und Smith, F. Einführung von Methylgruppen und andere Substituenten in 1,10-Phenanthrolin 434.

Brattain, R. R., siehe Tunnicliff, D. D.

Brauer, G., und Renner, H. Über den qualitativen Nachweis von Germanium mittels Tannin 401 [Or].

Braun, J. v., und Weißbach, K. Entalkylierung tertiärer Amine durch organische Säuren 19.

Bray, W. C. Kinetik der Chlorat-Jodidreaktion 268.

Bright, H. A., siehe Hague, J. L.

Brintzinger, H. Reduktion von seleniger Säure mit Ascorbinsäure 270.

Brintzinger, H., und Eckhardt, W. Eisen(II)-thiosulfat 164.

Britton, H. T. S., und Robinson, R. A. Herstellung von Silbervanadat 370.

Brodersen, K., siehe Jander, G.

Broker, E., siehe Ishler, N. H.

Brooks, F., Lykken, L., Milligan, W. B., Nebeker, H. R., und Zahn, V. Analyse von Gasen 363.

Brotz, W., siehe Raff, P.

Broussard, L., siehe West, Ph. W.

Brown, J. D. Untersuchung von Bleivergiftungen bei Tieren 463.

Buchka, M., siehe Rauen, H. M.

Buchner, A. Nachweis von Traubengerbstoff 346.

Buckle, H., und Keil, A. Vergleich zwischen Mikro-Härteprüfung und spektrographischer Lokalanalyse 365.

Burke, S. S. Präzisions-Gasmikrobürette 363.

Burkhalter, T. S., siehe West, Ph. W.

Burkl, E., siehe Young, W.

Burmistrov, S. J. Qualitative Analyse von Kautschuk und Kunstharzgemischen 318.

Burton, M., siehe Garrison, W. M.

Cain, J. R., siehe Stokes, H. N.

Calkins, L. E., und White, M. M. Spektrochemische Bestimmung metallischer Beimengungen in Erdölen 366.

Carhart, H. W., siehe Krynitsky, J. A.

Carlson, M. T., und Gunn, E. L. Spektrochemische Bestimmung von Metallen in Erdölen 366.

Carpena, O., siehe Sierra, F.

Carpenter, D. C., und Mack, G. L. Reindarstellung von Kaliumhydrogentartrat 63.

Castel, A., siehe Astruc, H.

Castiglioni, A., und Nivoli, M. Volumetrische Molybdänbestimmung 161 [Or]. — Piperazinbestimmung. V. Mitteilung 193 [Or].

Čeburkova, E. E. Bestimmung der nichtmetallischen Einschlüsse im austenitischen Stahl 223.

Černyj, A. T. und Podojnikova, K. V. Bestimmung des elementaren Schwefels in Gesteinen 219. — Bestimmung des Gesamtschwefels in Erzen 218. — Siehe auch Podojnikova, K. V.

Chalybäus, W., siehe Fischer, W.

Champa, L. S., und Wallach, A. Prüfung der Ilkovič-Gleichung 435.

Chaney, A. L. Bestimmung des Jods 398.

Charlot, G., und Gauguin, R. Les méthodes d'analyse des réactions en solution 432 [L].

McChesney, Auerbach, M. E., McAuliff, J. S., und Eckert, H. W. Bestimmung des Homosulfanilamid-Hydrochlorids 454.

Chevron, N., siehe Robinet, M.

Choi, R. P., Tatter, C. W., und O'Malley, C. M. Bestimmung von Lactose im Brot 383.

Ciocaltéu, V., siehe Folin, O.

Čizevskaja, M. S. Polarographische Bleibestimmung in Industrieabwässern 436.

Clark, G. L., Mueller, M. H., und Culmer, T. W. Methode zur spektrophotometrischen Untersuchung von Schmiermitteln 310.

Clark, G. L., und Tsong-Chi Tso. Nachweis von Persulfat 373.

Clark, J. B., Wyss, O., Haas, F., und Stone, W. S. Bestimmung von Wasserstoffperoxyd in Fleischbrühen 378.

Clark, J. K., siehe Cummins, A. J.

Claus, C. Ausschütteln von Eisen(III)-rhodanid 115.

Cohn, R., siehe Rosenheim, A.

Colin, R. H., und Gardner, D. A. Bestimmung von Aluminium in Stahl 366.

McCollam, C. H., siehe Weirick, H. C.

Connor, A. C., Curtis, G. M., und Swenson, R. E. Bestimmung des eiweißgebundenen Jods 398.

Copeland, L. C., und Griffth, F. S. Einfacher Handpolarograph 435.

Corleis, W., siehe Werner, O.

Cotte, J., und Kahane, F. Silbersulfat als Katalysator bei der Nitratreduktion 369.

Courty, siehe Bertrand, G.

Čovnyk, N. G., Kuz'mina, N. N., Galkina, A. N., und Stavik, B. Ja. Amperometrische Bestimmung einiger Bestandteile von galvanischen Bädern 304.

Cozzi, D. Polarographische Analyse von geläutertem Blei 437.

McCrady, R. M., Guggolz, J., Silviera, V., und Owens, H. S. Bestimmung von Stärke und Amylose in Erbsen 384.

Crammer, H. P., siehe Kassner, J. L.

Crandell, W. R. Einfacher Fluornachweis 283.

Crokaert, R. Bestimmung der Pantothensäure 320.

Crosley jr., A. P., siehe Cummins, A. J.

Crumpler, T. B. Tetraäthylenpentamin als Reagens zum Nachweis von Kupfer 296.

Culmer, T. W., siehe Clark, G. L.

Cummins, A. J., Clark, J. K., Crosley jr., A. P., und Barker, H. G. Sauerstoff- und Kohlendioxydbestimmung im Blut 395.

Currie, L. R., siehe Miller, C. C.

Curtis, G. M., siehe Connor, A. C.

Dahlenborg, H., siehe Brandt, K.

Dalmann, H. Schmelzpunkt von Citronensäure-1 Hydrat 34.

Danilowa, W. W., siehe Rjabtschikow, D. J.

Danish, A. A., und Lidov, R. E. Bestimmung von Aldrin 236.

David, M., siehe Gornall, A.

Davidson, D. Ausschütteln von Eisen-(III)-rhodanid 115.

Davies, G. R., und Morgan, G. Bestimmung und Trennung des Germaniums durch Fällung mit Tannin 401. — Fällung des Germaniums als Magnesiumgermanat 186.

Davis, Wm. W., siehe Parke, T. V.

Dean, J. A., siehe Willard, H. H.

Debourdeaux. Reaktion zwischen Oxalsäure und Chlorsäure 268.

Deckenbrock, W. Methanolnachweis in rektifizierten Branntweinerzeugnissen 380.

Denck, W., siehe Mahr, C.

Dennis, L. M., und Geer, W. C. Verteilung von Indiumrhodanid zwischen Wasser und Äther 115.

Diemair, W., und Baier, R. Über ein Verfahren zur Mikrobestimmung des Phosphors 7 [Or].

Diemair, W., Janecke, H., und Krieger, G. Über eine Methode der Gerbstoffbestimmung in der Rebe und im Wein. I. 346 [Or]. — Über eine Methode der Gerbstoffbestimmung in der Rebe und im Wein. II. Das Schicksal des Gerbstoffes der Weinrebe während des Wachstums 352 [Or].

Diemair, W., und Schröder, H. Nachweis von Phloroglucin 351.

Dillon, M. L., siehe Lanni, F.

Dillon Stapf, E., siehe Stalzer, R. F.

Dirscherl, W., und Bergmeyer, H.-U. Polarographische Bestimmung kleinster Milchsäuremengen 442.

Dirscherl, W., und Zilliken, F. Bestimmung von Dehydroisoandrosteron 459.

Dischendorfer, O. Schmelzpunkt von β-Naphthol. m-Nitrobenzaldehyd 34.

Diviš, L., siehe Hovorka, V.

Djurfeldt, R., Hansen, J., und Samuelson, O. Phosphatbestimmung mit Hilfe von Ionenaustauschern 205. — Bestimmung von Acetat und Oxalat 207.

Dodero, M., und Rambeaud, R. Bestimmung von Silicium in hochchromiertem Stahl 228.

Dörner, H. Dextrinbestimmung 379.

Doery, H. M., und Mason, E. C. Bestimmung von Streptomycin in Nährlösungen 212.

Dolgina, Ju. J., siehe Milosslawski, N. M.

Domingo, W. R., und Klyne, W. Photoelektrisches Flammenphotometer 201.

McDonnell, W. J., siehe Ryan, D. E.

Dreywood, R. Anthron-Reagens zum Nachweis der Kohlenhydrate 461.

Druce, J. G. F. Rheniumrhodanid 127.

Druschel, M. L., siehe Urone, P. F.

Duval, C., siehe Morandat, J.

Duyckaerts, G. Amperometrische Titration von 8-Oxychinolin (Oxin) und von Phenol 377.

Eberhardt, W.-H., siehe Ingols, R.S.

Eckert, H. W., siehe McChesney.

Eckhardt, W., siehe Brintzinger, H.

Edmonds, S. M., siehe Walden, G. H.

Edwards jr., F., siehe Bowen, C. V.

Edwards, F. J., und Hall, S. A. Herstellung von reinem Parathion 238.

Ehrlich, P., und Pietzka, G. Maßanalytische Bestimmung des Fluors nach Fällung als Bleibromofluorid 84 [Or].

Eidinoff, M. L. Trennung der Isotopen der seltenen Erden 210.

Embden, G. Gravimetrische Bestimmung der Phosphorsäure 255.

Emmerich, L., siehe Fehér, F.

Engel, Chr., und Hendriks, Th. F. Bestimmung von Riboflavin in Vitaminkonzentrationen 389.

Engelberg, H., siehe Rappaport, F.

English, L., siehe Peech, M.

Erdey, L. Ascorbinometrische Bestimmungen 266.

Erdey, L., und Bodor, A. Ascorbinometrische Chloratbestimmung 265 [Or]. — Bestimmung des Eisen(III)-ions mit Kaliumthiocyanat als Indicator 266.

Ericson, G. Kohlenstoffbestimmung im Stahl 235.

Ethrington, C. G., Warren, D. und Marsden, F. C. Schwefelwasserstoffbestimmung in Gasen 369.

Eubank, W. R., und Bogue, R. H. Flammenphotometrische Bestimmung von Natrium- und Kaliumoxyd in Portlandzement 202.

Euler, H. Eisen(II)-thiosulfat 164.

Evans, B. S., und Higgs, D. G. Tüpfelreaktionen für die Feststellung von Legierungsbestandteilen in Kupferlegierungen 299.

Fehér, F., Klug, H., und Emmerich, L. Untersuchung der Polyschwefelwasserstoffe 370.

Fehér, F., Talpay, B., und Heuer, E. Untersuchung der Polyschwefelwasserstoffe 370.

Feigl, F., und Steinhauser, M. Nachweis von Hydroxylamin, Hydrazin und Ascorbinsäure 434.

Feit, W., Bestimmung von Germanium 188.

Feldstein, M., siehe Klendshoj, C.N.

v. Fellenberg, Th., und Potterat, M. Fluorbestimmung im fluorierten Kochsalz 288.

Fernandes, L. Reaktion von Molybdän mit Gallussäure 162.

Filippova, N. A., siehe Lur'e, Ju. Ju.

Fincke, H. Theobrominbestimmung 385.

Finckh, B., siehe Kortüm, G.

Finholt, E. A., Bond, A. C., und Schlesinger, H. J. Umsetzung von Lithiumaluminiumhydrid mit Wasser 376.

Fischer, J. Schnellbestimmung von Sulfat-Schwefel in Baustoffen 218.

Fischer, R., siehe Kofler, A.

Fischer, W., und Bock, R., Metalltrennungen durch Ausschütteln 110. — Trennung des Scandiums von anderen Elementen 57.

Fischer, W., und Chalybäus, W. Metalltrennungen durch Ausschütteln 110.

Fischer, W., Chalybäus, W., und Zumbusch, M. Metalltrennungen durch Ausschütteln 111.

Fischer, W., Steinhauser, O., Hohmann, E., Bock, E., und Borchers, P. Bestimmung kleiner Scan-

diumgehalte auf chemischem Wege 57 [Or].

Fischer, W., Wernet, J., und Zumbusch-Pfisterer, M. Trennung des Aluminiums von Scandium 58.

Fischer, W., und Zumbusch, M. Trennung des Scandiums von anderen Elementen 72. — siehe auch Seidel, W.

Fitelson, J. Bestimmung der gesättigten Fettsäuren in Fetten 392.

Fitter, H. R. Colorimetrische Bestimmung von Wismut nach der Jodidmethode 303.

Flaschka, H. Quantitative Sulfidfällungen mittels Thioacetamid in der Mikroanalyse 103 [Or].

Flaschka, H., und Jakobljewich, H. Metallbestimmungen mit Thioacetamid 104.

Flaschka, H., und Schöniger, W. Über das Arbeiten mit Indicatoren geringer Haltbarkeit 321 [Or].

Foffani, A., siehe Riccoboni, L.

Folin, O., und Ciocaltéu, V. Phenolreagens 397.

Folse, P., siehe West, Ph. W.

Fowler, R. M., siehe Bennett, E. L.

Fraenkel, F. Schmelzpunkt von Eisen-(II)-sulfat-7-Hydrat 34.

Franklin, M., siehe de la Huerga, J.

Frant, R., und Westendorp, F. Bestimmung von Trichloressigsäure 463.

Frazier, E. J., siehe Friedemann, Th. E.

Frediani, H. A., siehe Szalkowski, Ch. R.

Frey, H. Bestimmung von freiem Schwefel in vulkanisierten Gummimischungen 274 [Or]. — Photometrische Titration von Calcium bis zur maximalen Trübung 328. [Or].

Freytag, H. Luminescenzanalytischer Nachweis der Tylose und Alginsäure 429 [Or].

Friedemann, Th. E., und Frazier, E. J. Bestimmung der Nicotinsäure 459.

Fürstenau, E., siehe Kurtenacker, A.

Fürstenau, I., siehe Lang, R.

Funck, A. D. Molybdänbestimmung als Peroxydkomplex 444.

Funk, R. Schmelzpunkt von Kobaltnitrat-6 Hydrat 34.

Furman, N. H. Herstellung von Cer(IV)-sulfatlösung als Maßflüssigkeit 62.

Futterknecht, A. Anwendung der Ionenaustauscher in der analytischen Chemie 209.

Gänsle, W. Jodzahl und Rhodanzahl des Wollfettes 393.

Gage, J. C. Colorimetrische Mikrobestimmung von Parathion 237.

Galkina, A. N., siehe Čovnyk, N. G.

Gambrill, C. M., siehe Pecherer, B.

Gardner, D. A., siehe Colin, R. H.

Gardner, K., Rowland, W. J., und Thomas, H. Bestimmung kleiner Kohlenstoffgehalte im Stahl 235.

Garrison, W. M., und Burton, M. Apparat für die Mikrogasanalyse 362. — siehe auch Stover, C. N.

Gauguin, R., siehe Charlot, G.

Gebelein, H., und Heite, H. J. Statistische Urteilsbildung 194 [L].

Gecova, S. Ja., siehe Vasil'ev, K. A.

Geer, W. C., siehe Dennis, L. M.

Geilmann, W., 60. Geburtstag 1.

Geilmann, W., und Bode, H. Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums 22. Über die Trennung des Rheniums von den Elementen der Schwefelwasserstoffgruppe. 2. Teil: Trennung von As, Sb, Sn, Au, Mo, Ge. Se. Te 177 [Or].

Geilmann und Wrigge, Fr. W. Trennung des Selens von Silber 184.

Generosow, B. G. A. Kohlenstoffbestimmung in Stahl und anderen Produkten des metallurgischen Betriebs 234.

Genke, T. A. Reinheit des gefällten Platinsulfides 453.

Gerber, C. R., siehe Ishler, N. H.

Gercman, F. M., siehe Mal'cev, V. F.

Gilbert, M. J., und Saylor, J. H. Fluorbestimmung in organischen Verbindungen 285.

Gilbert, P. T., Hawes, R. C., und Beckman, A. O. Flammenspektrophotometer 200.

Gilchrist, R. Mikrobestimmung des Iridiums 452.

Gillett, T. R., siehe Meads, P. F.

Glaser, E. Phosphattrennung von Eisen und Aluminum 208.

Goldenberg, H., siehe Meyer, R. J.

Golubkowa, E. A., siehe Kulberg, L. M.

Gooch, F. A., und Morris, J. C. Reduktion von fünfwertigem Arsen zu Arsen(III) 75.

Gorbach, G. Mikrochemische Bestimmung der Carbonylzahl 391. — Phosphorsäurebestimmung nach Embden 257.

Gornall, A., Bardawill, C., und David, M. Colorimetrische Mikrobestimmung des Gesamteiweisses 457.

Goto, H. Colorimetrische Bestimmung des Molybdäns 161.

Grabarovskaja, R. E., siehe Schapiro, M. M.

Graefe, G. Bestimmung des Wasserbindungsvermögens von Quellmehlen 382.

Grahame, D. C., und Seaborg, G. T. Verteilung von Kobaltrhodanid zwischen Wasser und Äther 111.

Grießbach, R. Wofatite 203.

Griffon, H., Mossanen, N., und Legault-Démare, J. Anwendung der Roß-Reaktion auf Trihalogenderivate 462.

Griffth, F. S., siehe Copeland, L. C.

Grosse-Oestringhaus, H., siehe Macura, H.

Großfeld, J. Nachweis von Mineralöl 392.

v. Großmann, O. Ausschütteln von Kobaltrhodanid 113.

Grüttner, B. Beobachtungen bei der quantitativen Bestimmung des Lithiums 36 [Or].

Guggolz, J., siehe McCrady, R. M.

Guglina, S. A., siehe Vjachirev, D. A.

Guldner, W. G., und Beach, A. L. Bestimmung von Gaseinschlüssen in Metallen 221.

Gunn, E. L., siehe Carlson, M. T.

Gunther, F. A. Bestimmung von rotenoiden Stoffen in Petroleumsprühmitteln 394.

Gunther, F. A., und Blum, R. C. Mikronachweis von Parathion in Orangen- oder Citronenöl 238.

Guntz, A. A. Anwendung der Ionenaustauscher in der Önologie 210.

Guppy, W. D. Bestimmung des freien Schwefels in Gummimischungen 274.

Gutbier, A. Bestimmung von Tellur 190.

Haas, F., siehe Clark, J. B.

Hadorn, H., und Jungkunz, R. Bestimmung von Theobromin im Kakao 385.

Hague, J. L., Paulson, R. A., und Bright, H. A. Halbmikrobestimmung von Stickstoff im Stahl 226.

Halfter, G. Prüfung von Stahl nach dem Funkenbild 221.

Hall, M. E. Bestimmung kleiner Mengen elementaren Schwefels in Erdölfraktionen 440.

Hall, S. A., siehe Edwards, F. J.

Hamamoto, E. Gültigkeit der ILCOVIČ-Gleichung 435.

Hamid, H. A. Bestimmung von Kalium 213.

Hammett, L. P., siehe Walden, G. H.

Hanna, W. S., und Johnson, A. B. Wasserbestimmung in Kohlenwasserstoffen oder Petroleumfraktionen 306.

Hansen, J., siehe Djurfeldt, R.

Hansen, K. A., Parks, Th. D., und Lykken, L. Bestimmung von Bleitetraäthyl in Benzin 436. — siehe auch Parks, Th. D.

Hantzsch, A., und Hirsch, B. Verteilung der Rhodanwasserstoffsäure zwischen Wasser und nichtwäßrigen Lösungsmitteln 112.

Hantzsch, A., und Sebald, F. Verteilung von Eisen(III)-rhodanid zwischen Wasser und Äther 115.

Hantzsch, A., und Vagt, A. Verteilung von Metallrhodaniden zwischen Wasser und Äther 111.

Harley, J. H., siehe Bennett, E. L., sowie Peterson, G. E.

Harris, D. H., siehe Tompkins, E. R.

Harrold, G. C., und Hurlburt, R. V. Nachweis von Fluor und flüchtigen Fluorverbindungen in der Luft 284.

Hassenkamp, H. Einwirkung von Arylsulfochloriden auf Dimethylanilin 19.

Hawes, R. C., siehe Gilbert, P. T.

Heidelberger, M., und Macpherson, C. F. C. Bestimmung kleiner Stickstoffmengen in biologischem Material 397.

Heimann, G. Kleines Lehrbuch der Chemie 197 [L].

Heimann-Geierhaas, A., siehe Heimann, W.

Heimann, W., und Heimann-Geierhaas, A. Beiträge und Ergänzungen zur Phosphorsäurebestimmung nach Embden 255 [Or].

Heite, H. J., siehe Gebelein, H.

Helrich, K., und Rieman, W. Bestimmung von Phosphorsäure in Phosphaterzen 206.

Hendriks, Th. F., siehe Engel, Chr.

Henning, O., siehe Rheinbold, H.

Herglotz, H., siehe Barthel, J.

Heublein, O., siehe Tillmans, J.

Heuer, E., siehe Fehér, F.

Higgs, D. G., siehe Evans, B. S.

Hildebrand, J. C., siehe Ingols, R. S.

Hilfiger, J. P. Schnellmethode zur quantitativen Bestimmung des Gesamtsalzgehaltes von Wässern 211.

Hill, H. J., und Reynolds, Ch. A. Colorimetrische Fluorbestimmung mit Titanperoxydlösung 290.

Hill, M. A., und Beamish, F. E. Aufschließen schwerlöslicher Legierungen der Platingruppe wie Iridosmin 452.

Hill, U. T. Colorimetrische Bestimmung von Silicium in niedrig legierten Stählen und in Kohlenstoffstählen 230.

Hiller, A., Plazin, J., und van Slyke, D. D. Bestimmung von Sauerstoff im Blut 395.

Hilzheimer, E., siehe Rosenheim, A.

Hirsch, B., siehe Hantzsch, A.

Hirsch, M. Rhodanide der Platinmetalle 123.

Hjarde, W. Bestimmung von Vitamin A 387.

Hölemann, H. Extraktion von Zinnrhodanid 119.

Hoffman, J. I., und Lundell, G. E. F. Fluorbestimmung in Silicaten 285.

Hoffmann, W., und Thackray, G. B. Fällung von Zinn, Kupfer und Blei 302.

Hohmann, E., siehe Fischer, W.

Holleman-Wiberg. Lehrbuch der anorganischen Chemie 196 [L].

Holluta, J., und Martini, A. Kinetik der Eisen(III)-Thiosulfatreaktion 164.

Holness, H., und Schoeller, W. R. Zinnbestimmung 301.

Holter, H., und Løvtrup, S. Bestimmung von Schwefelverbindungen 370.

Holthaus, C. Bestimmung des Schwefels 218.

Holthaus, C., und Seuthe, A. Bestimmung des Kohlenstoffs und Schwefels in Eisen und Stahl 414.

Holzbecher, Z., siehe Hovorka, V.

Horton, Ch. A., siehe Willard, H. H.

Hotot, G. Bestimmung des Wasserstoffs im Stahl 226.

Hovorka, V., und Diviš, L. Mikronachweis von Nitriten und Nitraten 368.

Hovorka, V., und Holzbecher, Z. Mikronachweis von Sulfit, Thiosulfat, Sulfid, Wasserstoffperoxyd und Formaldehyd 373.

Huckabay, Welch und Metler. Fluorbestimmung durch Destillation 285.

Hüfner, G. Spektrophotometrische Bestimmung von Kohlenoxyd im Blut 397.

de la Huerga, J., und Popper, H. Bestimmung von Serum-γ-Globulin durch Trübungsmessung 456.

de la Huerga, J., Popper, H., Franklin, M., und Routh, J. I. Bestimmung von γ-Globulin 456.

Hugo, T. J. Spektrochemische Bestimmung von Magnesium in Gußeisen 366.

Huldschinsky, E., siehe Rosenheim, A.

Hulme, N. A., und Osol, A. Bestimmung von Wasser in pflanzlichen Drogen 394.

Hunter, G. Bestimmung von Ergothionein in reinen Lösungen und im Blut 461.

Hurd, L. C. Bestimmung von Rhenium neben Germanium 187.

Hurlburt, R. V., siehe Harrold, G. C.

Husson, C., siehe Roux, E.

Hyyppä, J. J., siehe Tomula, E. S.

Ingols, R. S., Shaw, E. H., Eberhardt, W.-H., und Hildebrand, J. C. Photometrische Fluorbestimmung im Trinkwasser 292.

Ingram, G. Silbervanadat als Absorptionsmittel für SO_2 und Halogen 370.

Ishii, R., siehe Wada, J.

Ishler, N. H., Broker, E., und Gerber, C. R. Bestimmung kleiner Mengen Safrol in der Seife 314.

Iwanoff, W. N. Rhodanide der Platinmetalle 123.

Iwantscheff, G. Mikrobestimmung von Chlor-Ion 447.

Jackson, B. E. Bestimmung des unlöslichen Rückstandes in öligen Brennstoffen 305.

Jackson, D. S., und Beamish, F. E. Reinheit des gefällten Platinsulfides 453.

Jacob, I., siehe Täufel, K.

Jakobljewich, H., siehe Flaschka, H.

Jakobs, H. Bestimmung von rotenoiden Stoffen in Petroleumsprühmitteln 394.

James, R. G., und Wardlaw, W. Molybdän(V)-rhodanid 119.

Jander, G., und Brodersen, K. Quantitative elektrochemische Bestimmung gelöster Fremdsubstanzen in geschmolzenen „Quasisalzen", am Beispiel des geschmolzenen Quecksilber(II)-bromids 146 [Or].

Janecke, H., siehe Diemair, W.

Jansch, H., und Mayer, F. X. Nachweis und Bestimmung kleinster Thalliummengen in Leichenteilen 463.

Jansen, A. P. Lactoflavinbestimmung 389.

Jatkar, S. K. K., siehe Sunthankar, S. R.

Jaycox, E. K. Spektrochemische Analyse von Aschen, Niederschlägen, Flüssigkeiten und gemischten Proben 364.

Jefremow, N. N. Schmelzpunkt von Resorcin. Styphninsäure, Fluoren. Styphninsäure und Stilben. Styphninsäure 34.

Jeng-Tsong, Y. Anwendung der Ionenaustauscher in der analytischen Chemie 210.

Jenkins, M. H., und Webb, J. A. V. Kieselsäurebestimmung unter Anwendung von Gelatine 229.

Jensen, C. C. Bestimmung von Dehydroisoandrosteron im Harn 459.

Jerschkewitz, H.-G., siehe Rienäcker, G.

Jewsbury, A. Bestimmung von Silicofluorid in Flußsäure 293.

Johnson, A. B., siehe Hanna, W. S.

Johnson, E. A., und Johnson, W. C. Ausschütteln von Kobaltrhodanid 113.

Johnson, H. O., siehe Parks, T. D.

Johnson, J. E., siehe Krynitsky, J. A.

Johnson, W. C., siehe Johnson, E. A.

Jones, J. H. Bestimmung von oberflächenaktiven Stoffen 313.

Jorma, J., siehe Niinivaara, F. P.

Josephson, B., und Anduren, H. Colorimetrische Mikrobestimmung des Gesamteiweißes 457.

Jungkunz, R., siehe Hadorn, H., sowie Pritzker, J.

Kahane, F., siehe Cotte, J.

Kalischer, B. Molybdän (V)-rhodanid 119.

Kamath, N. R., und Mainkar, V. B. Jodometrische Bestimmung der Säurezahl von Lack 310.

Kanakowsky, Th., siehe D'Ans, J.

Kapfenberger, W. Bestimmung des Fluors als PbClF 85.

Kappelmeier, C. P. A. Bestimmung des Lösungsmittelsanteils in Lacken 311.

Karaoglanov, Z., und Tschawdarov, D. Hydrolyse von Bleichlorid 87.

Kargin, A. M., und Tkačenko, W. I. Schwefelbestimmung in Hüttenschlacken 218.

Kassner, J. L., Crammer, H. P., und Ozier, M. A. Phosphat-Bestimmung in Phosphatmineralien 214.

Kassner, J. L., und Ozier, M. A. Bestimmung von Phosphor in Eisenerzen 215. — Bestimmung von Phosphor in Legierungen 232.

Kattwinkel, R. Grubenanalyse im Kohlenbergbau 213 [L].

Kaufmann, S. Fluorbestimmung als Bleichlorfluorid 284.

Keil, A., siehe Buckle, H.

Keller, E. Reaktion zwischen Eisen-(II)-salz und seleniger Säure 165.

Keller, O., siehe Autenrieth-Keller.

Kentei, A., und Barreveld, A. Wasserbestimmung in Kakao- und Schokoladenprodukten 386.

Kerckow, F. W. Titrimetrische Bestimmung von Äthylendiamintetraessigsäure 281 [Or].

Kettele, B. E., siehe Tompkins, E. R.

Khanna, K. L., Prasad, S. N., und Bhattacharya, P. B. Bestimmung von organischem Kohlenstoff in Böden 215.

Kiger, Säuregradbestimmung in Mehlen und Backwaren 383.

Kilger, H., siehe Küntscher, W.

Kimball und Tufts. Zersetzung organischer Verbindungen mit metallischem Kalium 285.

King, H. H., siehe Page, J. E.

Kircheisen, M., siehe Rheinboldt, H.

Kirschner, A., siehe Bjerrum, N.

Klason, P. Verteilung der Rhodanwasserstoffsäure zwischen Wasser und nichtwäßrigen Lösungsmitteln 112.

Klatzkin, Ch., Norris, F. W., und Wokes, F. Bestimmung von Riboflavin in Malzpräparaten 388.

Klement, R., und Sansoni, B. Trennungen von Molybdat von Schwermetallen 209.

Klendshoj, N. C., Feldstein, M., und Sprague, A. L. Kohlenoxydbestimmung im Blut 397.

Klinger, P. Sauerstoffbestimmung im Stahl 222.

Klug, H., siehe Fehér, F.

Klyne, W., siehe Domingo, W. R.

Kobert, R. Gerbstoffbestimmung 347.

Kofler, A. Instabile, homogene Schmelzpunkte inhomogen schmelzender Verbindungen 31 [Or].

Kofler, A., und Fischer, R., Schmelzpunkt von Pyramidon . Veronal 34.

Kofler, L. Mischschmelzpunkt von Mischungen 27.

Kofler, L. u. A. Schmelzpunktbestimmung auf dem Heizmikroskop 29.

Kofler, L., und Winkler, H. Bestimmung der Klarschmelzgrenze 28.

Kolthoff, I. M., und Watters, J. I. Polarographische Bestimmung von Kobalt in Legierungen 440.

Konz, W., siehe Scheuing, G.

Korenman, I. M. Tüpfelreaktionen 220.

Kortüm, G., Kortüm-Seiler, M., und Finckh, B. Ionenaustauschersäule 204. — Phosphorbestimmung im Stahl 206.

Kortüm-Seiler, M., siehe Kortüm, G.

Korź, P. D. Thermoelektrische Methode zur Bestimmung des Siliciums in einigen Ferrolegierungen 228.

Koss, M., siehe Rosenheim, A.

Kowald, J. A., und Robert, B. Colorimetrische Bestimmung von Mannosestreptomycin und Dihydromannosestreptomycin 461.

Kozlov, V. A., siehe Ptitsyn, B. V.

Kral, H., siehe Prodinger, W.

Kraus, R. Vollanalyse von Eisen und Stahl 414 [Or].

Krauss, F., und Steinfeld, H. Bestimmung von Germanium 188.

Kremann, R., Schmelzpunkt von Anilin · m-Dinitrobenzol 34, von Carbazol · α-Trinitrotoluol 34.

Krieger, G., siehe Diemair, W.

Krishna, S., und Rahn, M. Maßanalytische Bestimmung der Gerbsäure 347.

Krüger, D., und Tschirch, E. Kupferrhodanide 127. — Siehe auch Tschirch, E.

Krüss, G., und Mohrat, H. Eisenrhodanid 127.

Krynitsky, J. A., Johnson, J. E., und Carhart, H. W. Lithiumaluminiumhydrid zur quantitativen Bestimmung funktioneller Gruppen 4.

Kühn, A., siehe Tillmans, J.

Küntscher, W., und Kilger, H. Ausführung von Tüpfelproben 220.

Küster, F. W., und Thiel, A. Bestimmung von Sulfat 371.

Kulberg, L. M. Tüpfelreaktionen 220.

Kulberg, L. M., Bloch, G. A., und Golubkowa, E. A. Tüpfelreaktion zur Kontrolle der Komponenten von rohen Gummimischungen 217.

Kursanov, A. L., und Zaprometov, M. N. Quantitative Bestimmung der vicinalen- und ortho-Hydroxylgruppen in Polyphenolen und Gerbstoffen 315.

Kurtenacker, A., und Fürstenau, E. Reduktion von Arsen (V) zu Arsen-(III) 76.

Kusnetzow, W. J. Nachweis von Germanium in Selenwasserstoff 401.

Kuz'mina, N. N., siehe Čovnyk, N. G.

Labalade, M., siehe Lacroix, S.

Laborde, J. Nachweis von Traubengerbstoff 346.

Lackner, H. Dichtebestimmung des Lösungsmittelanteils in Lacken 311.

Lacombe, M., und Nepper, M. Aluminium-Reduktionsverfahren der Sauerstoffbestimmung im flüssigen basischen Martinstahl 222.

Lacroix, S., und Labalade, M. Colorimetrische Fluorbestimmung 293.

Lakshmana Row, B. R., siehe Murthy, T. K. S.

Lambert, M., und Neish, A. C. Glycerinbestimmung in Gärungsflüssigkeiten 380.

Lamphere, R. W., und Rogers, L. B. Instrument zur Konstanthaltung des Potentials während der Elektrolyse 198.

Lang, F. M., und Aunis, G. Jodometrische Bestimmung von salpetriger Säure 368.

Lang, R., und Fürstenau, I. Cerimetrische Bestimmung von Eisen unter Verwendung von Thiosulfat als Reduktionsmittel für Eisen(III)-salz. I. 163 [Or]. — II 331 [Or]. — Cerimetrische Bestimmung der Oxydationsstufen von Arsen, Antimon und Eisen nebeneinander 72 [Or].

Lang, W. Bestimmung von Gerbstoff 359.

Langenbeck, W. Lehrbuch der organischen Chemie 375 [L].

Lanni, F., Dillon, M. L., und Beard, J. W. Bestimmung von Stickstoff in serologischen Niederschlägen 397.

Lassieur, A. Elektroanalysen mit abgestuftem Potential 198.

Layton, C. W. Bestimmung des Ölgehaltes in Erdölparaffin 305.

Layton, jr., W. M., siehe Zimmermann, W. J.

Lee, C. H. Jodometrische Bestimmung von Benzoylperoxyd in Fetten 449.

Legault-Démare, J., siehe Griffon, H.

Leithe, W. Mikrochemische Bestimmung der Carbonylzahl 391.

Levick, R., siehe Atkinson, H. J.

Lewis, V. M. Apparat für die Gasmikroanalyse 362.

Lidov, R. E., siehe Danish, A. A.

Lindner, P. Titration von Phosphormolybdat 8.

Lißner, A., siehe Barthel, J.

Liu, siehe Sendroy.

Lockemann, G. Geschichte der Chemie. I. Vom Altertum bis zur Entdeckung des Sauerstoffes 195 [L].

Logan, M. A., siehe Boyd, J. M.

Løvtrup, S., siehe Holter, H.

Lowry, O. H., siehe Quaife, M. L.

Lukaševič-Duvanova, Ju. T. Bestimmung von Carbiden und Schlakkeneinschlüssen im Stahl 225.

Luke, C. L. Bestimmung des Schwefels in Metallen und Legierungen 295.

Lund, A. Fluorometrische Bestimmung von Adrenalin im Blut 457. — Gleichzeitige fluorometrische Bestimmung von Adrenalin und Noradrenalin im Blut 458.

Lundell, G. E. F., siehe Hoffman, J. I.

Lur'e, Ju. Ju., und Filippova, N. A. Anwendung von Ionenaustauschern 212.

Luzina, G. S. Amperometrische Fluorbestimmung mit Thoriumnitratlösung 286.

Lykken, L., siehe Brooks, F., sowie Hansen, K. A., und Parks, T. D.

Ma, T. S., und Zuazaga, G. Mischindicator 227.

Maasen, B., siehe Spruyt, J. P.

Maassen, G., siehe Thanheiser, G.

Mack, G. L., siehe Carpenter, D. C.

Macpherson, C. F. C., siehe Heidelberger, M.

Macura, H., und Grosse-Oestringhaus, H. Fraktionierungskolonne 307.

Mahr, C. Analytisch wichtige anorganische und organische Komplexverbindungen 433.

Mahr, C., und Denck, W. Fällungscolorimetrische Bestimmungen des Zinks 54 [Or].

Mahr, C., und Ohle. Bestimmung von Blei 298.

Mainkar, V. B., siehe Karmath, N. R.

Malát, M., siehe Přibil, R.

Mal'cev, V. F., Gercman, F. M., und Temirenko, T. P. Colorimetrische Bestimmung des Stickstoffs im Stahl 227.

O'Malley, C. M., siehe Choi, R. P.

Malmstadt, H. V., siehe Blaedel, W. J.

Mangan, J. L. Analyse der Gemische von Dithionat, Polythionaten, Thiosulfat, Sulfat, Sulfit und Sulfid 373.

Mann, K. E. Spektralanalytische Bestimmung von Thallium 464.

Marinsky, J. A., siehe Tompkins, E. R.

Maron, N., siehe Michel, G.

Marsden, F. C., siehe Ethrington, C. G.

Marsh, T. P., siehe Mehlig, J. P.

Marshall, E. D., und Rickard, R. R. Serienmäßige spektrophotometrische Bestimmung von Ruthenium 450.

Martini, A., siehe Holluta, J.

Mason, E. C., siehe Doery, H. M.

Matt, Fr., siehe Strohecker, R.

Mayer, F. X., siehe Jansch, H.

Meads, P. F., und Gillett, T. R. Farbbestimmung von Zuckersäften und Sirupen 379.

Medicus-Poethke. Kurze Anleitung zur Gewichtsanalyse 367 [L].

Mehlig, J. P., und Marsh, T. P. Kupfertitration mit Cer(IV)-sulfatlösung 47.

Mehrotra, R. C. Adsorptionsindicatoren für die Titration von Thiocyanat mit Silbernitrat 434.

Meister, R., siehe Rieche, A.

Menaul, P., Bestimmung von Gerbstoff 347.

Metler, siehe Huckabay.

van der Meulen, J. H. Chloratreduktion mit arseniger Säure 268. — Untersuchung technischer Chlorite und Chloritlösungen 448.

Meyer, F. R., und Ronge, G. Reinigung des Stickstoffs von Sauerstoffspuren 5.

Meyer, R. J., und Goldenberg, H. Bestimmung des Scandiums 57.

Meyer, Th. M. Bestimmung rotenoider Stoffe in Petroleumsprühmitteln 394.

Meyer, siehe Michler.

Michel, G., und Maron, N. Polarographische Ermittlung des Kupfer-, Blei- und Zinkgehaltes in Gelatine 441.

Michler und Meyer. Einwirkung von Anylsulfochloriden auf Dimethylanilin 19.

Middleton, A. R., siehe Aitkenhead, W. C.

Miller, C. C. Ausschütteln von Metallrhodaniden aus wäßrigen Lösungen 113.

Miller, C. C., und Currie, L. R. Mikrobestimmung von Blei in Legierungen 298. — Mikrobleibestimmung in zinnhaltigen Legierungen 299.

Milligan, W. B., siehe Nebeker, H. R.

Milner, O. J. Fluorbestimmung in fluorierten Kohlenwasserstoffen 375.

Milner, O., und McNabb, W. M. Sulfatbestimmung in Gegenwart von Eisen(III)-salz 371.

Milosslawski, N. M., und Dolgina, Ju. J. Kupfertitration mit Eisen(II)-sulfatlösung 47.

Mitchell, J. P., siehe Young, W.

Mohrat, H., siehe Krüss, G.

Moncorps, C., siehe Gebelein und Heite. Statistische Urteilsbildung 194 [L].

Monnier, D., Vaucher, R., und Wenger, P. Fluorbestimmung in natürlichen Wässern und in Zähnen 289. — Siehe auch Wenger, P. E.

Montgomery, D., siehe West, Ph. W.

Morandat, J., und Duval, C. Nachweis von Chlorit 448.

Moreau, L. Apparat zur Sauerstoffbestimmung im Stahl 221.

Morgan, G., siehe Davies, G. R.

Morris, J. C., siehe Gooch, F. A.

Mossanen, N., siehe Griffon, H.

Müller, G.-O. Praktikum der quantitativen chemischen Analyse 432 [L].

Müller, J. H. Fällung des Germaniums als Magnesiumgermanat 186.
Mueller, M. H., siehe Clark, G. L.
Murthy, T. K. S., Lakshmana Row, B. R., und Raghava Rao, Bh. S. V. Trennung des Thoriums von Uran 251.

McNabb, W. M., siehe Milner, O.
Nash, L. K. Bestimmung von Fluorgas in Luft oder Stickstoff 284. — Siehe auch Petrow, H. G.
Navarro, J. Schnellbestimmung der Legierungsbestandteile und Verunreinigungen in Leichtmetallen 297.
Neish, A. C. m-Nitrobenzoesäure als Reagens für die Trennung des Thoriums von den seltenen Erden 248. — Siehe auch Lambert, M.
Nepper, M., siehe Lacombe, M.
Neu, R. Analysenmethoden für Wasch- und Reinigungsmittel 312. — Farbreaktionen der Tylose 429.
Neville, A. und Winther, N. Schmelzpunktbestimmung von Orcin 33.
Mac Nevin, W. M., siehe Baker, B. B.
Newman, K. J., siehe Robinson, A. R.
Niezoldi, O. Analysenfehler infolge ungleichmäßiger Werkstoffzusammensetzung 219.
Niinivaara, F. P., Jorma, J., und Puranen, J. Bestimmung der Stärke in Fleischwaren 381.
Nikitina, E. I. Tüpfelreaktionen 220.
Nivoli, M., siehe Castiglioni, A.
Nook, R. J., siehe Thomas, E. B.
Norris, F. W., siehe Klatzkin, Ch.
Norris, M. V., siehe Averell, P. R.
Nutten, A. I., siehe Belcher, R.

Odencrantz, J. T., und Riemann, W. Bestimmung des Arsens in Insekticiden 239.
Offurt, E. B., und Sorg, L. V. Bestimmung von Bleitetraäthyl in Benzin 436.
Ogier. Bildungswärme von Chlorsulfonsäure 372.
Ohle, siehe Mahr, C.
Olsson, O. Ausschütteln von Wolframrhodanid 119.
Orlova, Ju. Ja., siehe Usatenko, Ju. J.
Osborn, G. H. m-Nitrobenzoesäure zur Trennung des Zirkoniums von Thorium 248.
Osol, A., siehe Hulme, N. A.
Owens, H. S., siehe McCready, R. M.
Ozier, M. A., siehe Kassner, J. L.

Page, J. E., und King, H. H. Bestimmung von Phenodoxon im Harn 455.
Palazzo, F. C., und Scelsi, G. Ausschütteln der Rhodanwasserstoffsäure aus wäßrigen Lösungen 112.
Pamm, J., siehe Wenger, P. E.
Pardun, H. Siedeanalyse von Extraktionsbenzin 307.
Parke, T. V., und Davis, Wm. W. Bestimmung von Schwefelsäure neben Sulfonsäure, Salz- und Salpetersäure 372.
Parker, V. H. Routine-Bestimmungen von 3,5-Dinitro-o-Kresol 453.
Parks, Th. D., und Hansen, K. A. Polarographische Analyse in Glykoläthern 436.
Parks, T. D., Johnson, H. O., und Lykken, L. Abscheidung von Schwermetallen an Quecksilberkathoden 440.
Parks, Th. D., siehe Hansen, K. A.
Partidge, W. S., siehe Stover, C. N.
Pascal, P. Extraktion von Uranylrhodanid mit Amylalkohol aus saurer Lösung 119.
Patscheke, G., und Schaller, W. Verteilung von Titan(III)-Rhodanid zwischen Wasser und Äther 115.
Patzsch, H. Nachweis von Mineralöl in fetten Ölen 392.
Paulson, R. A., siehe Hague, J. L.
Pecherer, B., Gambrill, C. M., und Wilcox, G. W. Bestimmung von Chlor und Brom in Motorenbenzin 308.
Peech, M., und English, L. Bestimmung von Phosphor in Bodenauszügen 214.
Peisack, M., Pugh, W., und Sebba, F. Nachweis von Germanium als Ferrocyanid 412.
Penther, C. J., und Pompeo, D. J. Vollautometrisches Gerät für Elektrolysen mit regelbarem Potential 198.
Perkins, G. E. Zementierung von Kupfer mit Aluminium 50.

Perlotto, T., siehe Riccoboni, L.

Peterman, F. J., siehe Underhill, F. P.

Peterson, G. E., Welford, G. A., und Harley, J. H. Spektrographische Mikrobestimmung von Berylliumstaub in Luftproben 364.

Petrow, H. G., und Nash, L. K. Amperometrische Bestimmung des Fluor-Ions 285.

Peyer, W. Gerbstoffbestimmung 346.

Pfeiffer, P. Schmelzpunkt von Pyramidon · Veronal 34.

Pfeiffer, P., und Angern, O. Schmelzpunkt von Veronal · Sarkosinanhydrid 34.

Pfeilsticker, K. Bestimmung von Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium und Phosphor im Blutserum 367.

Philip, J. C., und Bramley, A. Ausschütteln von Chrom(III)-rhodanid 115.

Pieters, H. A. J. Analyse von Pyrit 216.

Pietzka, G., siehe Ehrlich, P.

Platonova, A. F., siehe Popova, N. M.

Plazin, J., siehe Hiller, A.

Ploum, H., siehe Thanheiser, G.

Podval'naya, R. L., siehe Alimarin, I. P.

Poethke, W., siehe Medicus-Poethke.

Pohl, H. Photometrische Bestimmung des Aluminiumgehaltes von Kupfer und Kupferlegierungen 322 [Or].

Pompeo, D. J., siehe Penther, C. J.

Popoff-Asotoff, W., siehe Rasin-Streden, R.

Popova, N. M., und Platonova, A. F. Carbidbestimmung in Molybdän und Wolfram enthaltenden Chromnickelstählen 224.

Popp, F. Grundriß der Chemie 197 [L].

Popper, H., siehe de la Huerga, J.

Portner, P. E. Bestimmung von Phenol in biologischen Flüssigkeiten 399.

Potterat, M., siehe v. Fellenberg, Th.

Prasad, S. N., siehe Khanna, K. L.

Pressman, D. Bestimmung kleiner Stickstoffmengen in biologischem Material 397.

Přibil, R., und Malát, M. Trennung des Molybdäns von anderen Metallen 444.

Price, J. W. Analyse von Zinnbronzen 301.

Pritzker, J., und Jungkunz, R. Theobrominbestimmung 385.

Procter-Smith. Bestimmung des Mangans im Stahl 419.

Prodinger, W., und Kral, H. Mikroanalytischer Nachweis einiger Metall-Ionen 100 [Or].

Ptitsyn, B. V., und Kozlov, V. A. Direkte Eisenbestimmung mit Ascorbinsäure 267.

Pugh, W., siehe Peisack, M.

Pungor, E., siehe Schulek, E.

Puranen, J., siehe Niinivaara, F. P.

Purushottam, A., und Raghava Rao, Bh. S. V. Zirkonbestimmung 249. — Siehe auch Venkateswarlu, Ch.

Quaife, M. L., Scrimshaw, N. S., und Lowry, O. H. Mikromethode zur Bestimmung des Gesamttocopherols im Blutserum 460.

Quick, Qu., siehe Ayres, G. H.

Raff, P., und W. Brotz. Bestimmung des Kaliums als Tetraphenyl-borkalium 241 [Or].

Raghava Rao, Bh. S. V., siehe Murthy, T. K. S., sowie Purushottam, A., Venkataramaniah, M., und Venkateswarlu, Ch.

Rahn, M., siehe Krishna, S.

Rambeaud, R., siehe Dodero, M.

Rancke-Madsen, E. Bestimmung von Sulfat durch Reduktion mit Zinn(II)-chlorid 371.

Rappaport, F., und Engelberg, H. Bestimmung von freiem und gebundenem Cholesterin im Blutserum 443.

Rasin-Streden, R., und Popoff-Asotoff, W. Bestimmung des Molybdäns mit Rhodanid und Zinn(II)-chlorid 443.

Rauen, H. M., und Buchka, M. Mineralisierung mit Selenkatalysatoren 261.

Rauscher, K. Bestimmung der Kohlensäure in Backpulver 312.

Rees, W. T. Bestimmung von Spuren Eisen, Kupfer, Blei und Quecksilber in Polyvinylchlorid-Fabrikaten 315.

Renner, H., siehe Brauer, G.

Reynolds, Ch. A., siehe Hill, H. J.

Rheinbold, H., Henning, O., und Kircheisen, M. Schmelzpunkt von Carbazol-α-Trinitrotoluol 34.

Rheinboldt, H., und Kircheisen, M. Schmelzpunkt von Pyramidon · Veronal 34.

Riccoboni, L., Foffani, A., und Perlotto, T. Spektralanalytische Bestimmung von Gallium in Aluminium 365.

Richter, F. Fluorbestimmung Eriochromcyanin 290.

Rickard, R. R., siehe Marshall, E. D.

Rickson, J. B. Fluortitration mit Thoriumnitratlösung 287.

de Ridder, M. Qualitativer Nachweis von Germanium mittels Chinalizarin 401.

Rieche, A., und Meister, R. Ausschütteln von Scandium als Rhodanid 68.

Riemann, W., siehe Beukenkamp, J., sowie Helrich, K., und Odencrantz, J. T.

Rienäcker, G., und Jerschkewitz, H.-G. Potentiometrische Bestimmung des Kupfers neben großen Eisenmengen, insbesondere in Kiesabbränden, mit Chrom(II)-salz 47 [Or].

Riesenfeld, E. H. Lehrbuch der anorganischen Chemie 197 [L].

Riffart, H., siehe Tillmans, J.

Riley, R. V. Spektrographische Analyse von Gußeisen 365.

Rjabtschikow, D. J., und Danilowa, W. W. Quantitative Bestimmung von Bor und Fluor nebeneinander 294.

Robert, B., siehe Kowald, J. A.

Robinet, M., und Chevron, N. Analyse von Sulforicinaten 313.

Robinson, A. R., Newman, K. J., und Schoeb, E. J. Flammenspektroskopische Bestimmung von Metallen in biologischem Material 200.

Robinson, R. A., siehe Britton, H. T. S.

Rogers, L. B., siehe Lamphere, R. W.

Roman, W. The Scientist's Ready Reckoner 195 [L].

Romano, E. Bestimmung von Octachlor (Chlordan) 239.

Ronge, G., siehe Meyer, F. R.

Rosenheim, A., und Cohn, R. Eisen-(III)-rhodanid 129.

Rosenheim, A., Hilzheimer, E., und Wolff, J. Verteilung von Vanadium-(III)-rhodanid zwischen Wasser und Äther 115.

Rosenheim, A., und Huldschinsky, E. Extraktion von Kobaltrhodanid 113.

Rosenheim, A., und Koss, M., Molybdän(V)-rhodanid 119.

Roßmann, H. Bestimmung von Kohlenoxyd im Blut 395.

Roth, H. Lactoflavinbestimmung 389.

Rotsch, A. Dextrinbestimmung 380.

Rouir, E. V. Bestimmung von Vitamin A und Carotin 388.

Routh, J. I., siehe de la Huerga, J.

Roux, E., und Husson, C. Spektrographische Bestimmung von Kupfer 364.

Rowland, W. J., siehe Gardner, K.

Rüdorff, G., siehe Rüdorff, W.

Rüdorff, W., und Rüdorff, G. Bestimmung des Fluors als PbClF 91.

Runeberg, G. Bestimmung von Kalium in Gegenwart von Schwefelsäure 208.

Runeberg, G., und Samuelson, O. Bestimmung von Alkali in Gegenwart von Chromat, Molybdat, Wolframat, Phosphormolybdat, Phosphorwolframat und Silicowolframat 209. — Bestimmung von Alkalien in Gegenwart von Phosphorsäure 208.

Ryan, D. E. Colorimetrische Bestimmung von Rhodium 451.

Ryan, D. E., McDonnell, W. J., und Beamish, F. E. Trennung des Thoriums von Uran 251.

Salt, H. B. Mikronephelometrische Methode zur Bestimmung von Globulin und Gesamteiweiß 457.

Samuelson, O. Bestimmung von Alkalimetallen in Gegenwart von Vanadium 209. — Bestimmung von Aluminium und Eisen in Gegenwart von Phosphorsäure 208. — Bestimmung von Anionen durch Ionenaustausch 204. — Bestimmung von Bromid,

Jodid und Chlorat in Metallsalzen 206. — Bestimmung von Natrium und Kalium in komplexen Cyaniden 208. — Bestimmungen von Nitrat und Perchlorat 207. — Ionenaustauscher 204. — Selenbestimmung neben Metallen 207. — Trennung der Anionen von Cadmium 206. — Siehe auch Djurfeldt, R., sowie Runeberg, G.

Sandell, E. B. Colorimetric Determination of Traces of Metals 433 [L].

Sanfourche, A. Fällung des Lithiums als Phosphat 44.

Sansoni, B., siehe Klement, R.

Saunders, K. W., und Taylor, H. A. Apparat für die Mikrogasanalyse 362.

Saylor, J. H., siehe Gilbert, M. J.

Scagliarini, G. Chromrhodanid 127.

Scelsi, G., siehe Palazzo, F. C.

Schack, J. A., und Waxler, S. H. Ultraviolette spektrophotometrische Bestimmung von Theophyllin und Theobromin im Blut und Gewebe 454.

Schaffer, N. K., Le Baron, F. N., und Walker, B. S. Bestimmung von Urethan im Blut 400.

Schaller, W., siehe Patscheke, G.

Schantz, E. I., siehe Warshowsky, B.

Schapiro, M. M., und Grabarovskaja, R. E. Bestimmung der nichtmetallischen Einschlüsse im Stahl 224.

Scheuing, G., und Konz, W. Oxydation von Threonsäure 345.

Schifferli, E. Quantitative Bestimmung von Halogenkohlenwasserstoffen 462.

Schimmel, Fr. Schmelzpunkt von Eisen(II)-chlorid-4-Hydrat 34.

Schleicher, A. Versuch einer Kinetik analytischer Methoden 135 [Or].

Schlesinger, H. J., siehe Finholt, E. A.

Schmidt, H. W. Bestimmung von DDT in Lebensmitteln 378.

Schoeb, E. J., siehe Robinson, A. R.

Schoeller, W. R., siehe Holness, H.

Schöniger, W. Lithiumaluminiumhydrid als Reagens zur mikroanalytischen Bestimmung funktioneller Gruppen 4 [Or]. — Siehe auch Flaschka, H.

Schoch, W. Wasser- bzw. Trockensubstanzbestimmungen in Grünfuttersilagen 390.

Schramme, A. Säureaufschluß organischer Substanzen 259.

Schrenk, W. G., und Smith, F. M. Verwendung des Flammenphotometer-Vorsatzgeräts 201.

Schröder, H., siehe Diemair, W.

Schulek, E., und Pungor, E. Argentometrische Titration von Chlorid-, Bromid- und Thiocyanat-Ion 446.

Schulte, W. J. Gerbstoffbestimmung 346.

Schultze, Gg. R., und Stage, H. Siedeanalyse von Extraktionsbenzin 307.

Schumacher, J. P., siehe Spruyt, J. P.

Schwarzenbach, G. Allgemeine und anorganische Chemie 196 [L]. — Siehe auch Biedermann.

Scrimshaw, N. S., siehe Quaife, M. L.

Seaborg, G. T., siehe Grahame, D. C.

Seaman, W., Woods, J. T., und Bank, H. N. Bestimmung von Schwefeltrioxyd in Chlorsulfonsäure 372.

Sebald, F., siehe Hantzsch, A.

Sebba, F., siehe Peisack, M.

Seidel, W., und Fischer, W. Trennung des Scandiums von anderen Elementen 72.

Sendroy und Liu. Entgasung von Oxalatblut 395.

Seuthe, A., siehe Holthaus, C.

Sevag, M. G., siehe Steers, E.

Sharp, P. F., siehe Stewart, A. P.

Shaw, E. H., siehe Ingols, R. S.

Shepherd, M. Analyse von Naturgas 363.

Shmall, M., siehe Wollish, E. G.

Sierra, F., und Carpena, O. Argentometrische Bromidbestimmung 449.

Siliprandi, N. Alloxanbestimmung im Blut und in Geweben 400.

Silviera, V., siehe McCready, R. M.

Singleton, W. Rhodanide der Platinmetalle 123.

van Slyke, D. D., siehe Hiller, A.

Smirnov, W. A., und Bondarenko, A. N. Bestimmung des reduzierenden Zuckers 378.

Smith, A., und D'Ans, J. Einführung in die allgemeine und anorganische Chemie 197 [L].

Smith, F., siehe Brandt, W. W.

Smith, F. M., siehe Schrenk, W. G.
Smith, G. M., siehe Willard, H. H.
Smith, L., siehe Tasman, A.
Solley, B. J. Leitungsoszillator 361.
Sorg, L. V., siehe Offurt, E. B.
Specht, F. Bestimmung des Fluors als PbClF 85.
Spedding, F. H., siehe Tompkins, E. R.
Sprague, A. L., siehe Klendshoj, N. C.
Spruyt, J. P., Schuhmacher, J. P., und Maasen, B. Bestimmung von Vitamin C 389.
Spuhr, W., siehe Sterling, C.
Stage, D. V., und Banks, Ch. V. Polarographie kleiner Cr-Gehalte in metallischem Calcium 438.
Stage, F. Siedeanalyse von Extraktionsbenzin 307.
Stage, H., siehe Schultze, Gg. R.
Stalzer, R. F., Stapf-Dillon, E., und Vosburgh, W. C. Wirkung einiger Schutzkolloide bei der argentometrischen Titration von Chlor-Ion 445.
Stapf-Dillon, E., siehe Stalzer, R. F.
Stark, S. M. Colorimetrische Bestimmung der Pektinstoffe in Baumwolle 316.
Starke, K., siehe Täufel, K.
Stavik, B. Ja., siehe Čovnyk, N. G.
Steers, E., und Sevag, M. G. Mikrobestimmung von Tryptophan 320.
Steiger, B., siehe Wölbling, H.
Stein, G. Verteilung von Aluminiumrhodanid zwischen Wasser und Äther 115.
Steinfeld, H., siehe Krauß, F.
Steinhauser, M., siehe Feigl, F.
Steinhauser, O., siehe Fischer, W.
Stempel, B. Trennung des Jods von den Alkali- und Erdalkalihalogeniden mit Hilfe von Aktivkohle 412 [Or].
Sterling, C., und Spuhr, W. Bestimmung von Molybdän 162.
Stettbacher, A. Bestimmung von organisch gebundenem Jod 391.
Stewart, A. P., und Sharp, P. F. Bestimmung von Vitamin C 389.
Stiepin, V. V., siehe Syrokomsky, W. S.
Stock, Ch. R., siehe Barnes, R. B.
Stock, J. T. Apparatur zur mikrokonduktometrischen Titration 200.
Stöcker, J. Abtrennung des Eisens von Beryllium 133.
Stokes, H. N., und Cain, J. R. Ausschütteln der Rhodanwasserstoffsäure aus wäßrigen Lösungen 112.
Stone, W. S., siehe Clar, J. B.
Stover, C. N., Partidge, W. S., und Garrison, W. M. Apparat für die Mikrogasanalyse 362.
Straßmann, F., siehe Bode, H.
Strohecker, R., und Matt, Fr. Über die Oxydation der Ascorbinsäure 342 [Or]. — Siehe auch Tillmans, J.
Stutzer, A. Phosphattrennung von Eisen und Aluminium 208.
Sunthankar, S. R., und Jatkar, S. K. K. Elektrometrische Titration der Ellagsäure 347.
Swenson, R. E., siehe Connor, A. C.
Syrokomsky, W. S., und Stiepin, V. V. Diphenylamin-o-carbonsäure als Indicator 75.
Szabó, Z. G., und Bartha, L. Maßanalytische Nitratbestimmung 368.
Szalkowski, Ch. R., und Frediani, H. A. Bestimmung des Eisens in Cerealien, Mehl und Brot 382.

Täufel, K., und Jacob, I. Bestimmung der Verseifungszahl und der Reichert-Meissl-Zahl von Fetten 393.
Täufel, K., Thaler, H., und Starke, K. Phosphorbestimmung nach Lorenz 261. — Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 261.
Talafant, E. Polarographische Bestimmung von freiem und gebundenem Cholesterin im Blutserum 443.
Talipov, Š. T., und Teodorovič, J. L. Potentiometrische Titration von löslichen Fluoriden mit neutraler Eisenchloridlösung 286. — Volumetrische Bestimmung von Fluoriden 286.
Talpay, B., siehe Fehér, F.
Tananajew, N. A. Tüpfelreaktionen 220.
Tasman, A., und Smith, L. Zuckerbestimmung nach Luff 378.
Tatter, C. W., siehe Choi, R. P.
Taylor, H. A., siehe Saunders 362.

Telep, G., und Boltz, D. F. Molybdänbestimmung als Peroxydkomplex 444.

Temirenko, T. P. Colorimetrische Siliciumbestimmung im Stahl 229. — Siehe auch Mal'cev, V. F.

Teodorovič, J. L., siehe Talipov, Š. T.

Teuber, M. J. Zusammensetzung des Kakothelins 169.

Thackray, G. B., siehe Hoffmann, W.

Thaler, H., siehe Täufel, K.

Thanheiser, G., und Maassen, G. Gültigkeit der Ilkovič-Gleichung 435.

Thanheiser, G., und Ploum, H. Sauerstoffbestimmung im Stahl 222.

Thiel, A., siehe Küsteŕ, F. W.

Thiers, R. E., und Beamish, F. E. Bestimmung des Iridiums 453.

Thomas, E. B., und Nook, R. J. Vollautomatische Regelschaltungen 198.

Thomas, H., siehe Gardner, K.

Thurn, W. E. Bestimmung des Fluorgehaltes von Trinkwasser 291.

Tillmans, J., Riffart, H., und Kühn, A. Bestimmung der Phosphorsäure in Lebensmitteln 255. — Phosphorbestimmung 7.

Tillmans, J., Strohecker, R., und Heublein, O. Bestimmung von Kohlensäure in Backpulver 312.

Titus, R. W., siehe Bower, R. S.

Tkačenko, W. I., siehe Kargin, A. M.

Tompkins, E. R., Spedding, F. H., Harris, D. H., Marinsky, J. A., und Kettele, B. E. Trennung der radioaktiven Isotopen der seltenen Erden 210.

Tomula, E. S., und Hyyppä, J. J. Bestimmung der Chloride in Gegenwart leicht zersetzlicher Silicate 447.

Tournaire, M. Magnesiumbestimmung in Leichtmetallen 297.

Treschow, C., siehe Blom, J.

Trillat. Mikroanalytischer Nachweis von Mangan 100.

Tschawdarov, D., siehe Karaoglanov, Z.

Tschirch, E., und Krüger, D. Kupferrhodanide 127. — Siehe auch Krüger, D.

Tso, Tsong-Chi, siehe Clark, G. L.

Tufts, siehe Kimball.

Tunnicliff, D. D., Brattain, R. R., und Zumwald, L. R. Bestimmung von Benzol, Toluol, Äthylbenzol, o-, m- und p-Xylol nebeneinander 376.

Turner, W. E. St., und Bisset, C. C. Löslichkeit von Natriumchlorid in Amylalkohol 43.

Underhill, F. P., und Peterman, F. J. Abtrennung des Eisens von Aluminium 133.

Urone, P. F., Druschel, M. L., und Anders, H. K. Mikropolarographische Bestimmung von Chrom in Stauben und Nebeln 439.

Usatenko, Ju. J., und Orlova, Ju. Ja. Photocolorimetrische Siliciumbestimmung in Gußeisen und Stahl 229.

Vagt, A., siehe Hantzsch, A.

Varney, P. L., siehe Weichselbaum, T. E.

Varšovsky, Js. M. Spektrophotometrische Bestimmung der aromatischen C_6-C_8-Kohlenwasserstoffe in Spaltbenzinen 309.

Vasil'ev, K. A., und Gecova, S. Ja. Bestimmung von Sulfaten in Fluorsalzen und Aluminatlösungen 372.

Venkataramaniah, M., und Raghava Rao, Bh. S. V. m-Nitrobenzoesäure als Reagens zur Zirkoniumbestimmung 248 [Or].

Venkateswarlu, Ch., Purushottam A., und Raghava Rao, Bh. S. V. Trennung des Thoriums von Uran und Bestimmung des ersten 251 [Or].

Venkateswarlu, Ch., und Raghava Rao, Bh. S. V. Bestimmung und Trennung des Thoriums 252.

Vjachirev, D. A., und Guglina, S. A. Potentiometrische Titration von Chlor-Ion mit Quecksilber(II)-nitratlösung 446.

v. Vogel, H. U. Bestimmungsverfahren von metallischem Eisen neben seinen Oxyden 226.

Voigt, A. Polarographische Bestimmung des Lithiums in Silicaten 44 [Or].

Voiret, M. E. G. Untersuchung von Milch 381.

van Voorst, F. Th., Dextrinbestimmung 379.
Vosburgh, W. C., siehe Stalzer, R. F.

Wada, J., und Ishii, R. Trennung des Tellurs von Rhenium 189.
Wadsworth, R. V. Bestimmung des Coffeins im Kakao 386.
Walden, G. H., Hammett, L. P., und Edmonds, S. M. Cerimetrische Eisenbestimmung 337.
Waldkley, A., und Black, J. A. Bestimmung von Kohlenstoff 216.
Walker, B. S., siehe Schaffer, N. K.
Wallach, A., siehe Champa, L. S.
Wallin, G. R. Colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Hypochlorit 448. — Colorimetrische Bestimmung von oberflächenaktiven Stoffen 313.
Wardlaw, W., siehe James, R. G.
Warren, D., siehe Ethrington, C. G.
Warshowsky, B., und Schantz, E. I. Bestimmung von 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure 239.
Wassiljew, A. A. Bestimmung des Fluors als Bleibromofluorid 85.
Watters, J. I., siehe Kolthoff, I. M.
Waxler, S. H., siehe Schack, J. A.
Webb, J. A. V., siehe Jenkins, M. H.
Weber, E. Nachweis von Tylosen 429. — Nachweis der Tylose in Waschmitteln und Nachweis kapillaraktiver Substanzen 311.
Weber, H. Ausschütteln von Kobaltrhodanid 113.
Weichselbaum, T. E., und Varney, P. L. Flammenphotometrische Einrichtung 202.
Weirick, H. C., und McCollam, C. H. Gewichtsanalytische Bestimmung von Molybdän 162.
Weiß, K. L. Kieselsäurebestimmung unter Anwendung von Gelatine 229.
Weißbach, K., siehe Braun, J. v.
Weissler, A. Bestimmung des Germaniums durch Fällung mit Tannin 401. — Molybdänbestimmung als Peroxydkomplex 444.
Welch, siehe Huckabay.
Welford, G. A., siehe Peterson, G. E.
Wenger, P. E., Monnier, D., und Pamm, J. Halbquantitative Bestimmung von Sulfid, Sulfit, Sulfat, Thiosulfat und Persulfat 374.
Werner, O., und Corleis, W. Bestimmung des Aluminiums in Feinzink und Zinklegierungen 322.
Wernet, J., siehe Fischer, W.
West, Ph., W., Burkhalter, T. S., und Broussard, L. Hochfrequenzoszillator 200.
West, Ph. W., Folse, P., und Montgomery, D. Flammenphotometrische Bestimmung von Natrium, Kalium und Calcium bei Wasseranalysen 202.
Westendorp, F., siehe Frant, R.
White, M. M., siehe Calkins, L. E.
Wiberg, E., siehe Holleman-Wiberg. Lehrbuch der anorganischen Chemie 196 [L].
Wiesenberger, E. Mikroacetatbestimmung in acetylierten Kohlenhydraten 207. — Mikrobestimmung von Anionen in Metallsalzen 207.
Wijga, P. W. O. Bestimmung oberflächenaktiver Stoffe in verdünnten Lösungen 239.
Wilcox, G. W., siehe Pecherer, B.
Wilcox, L. V. Bestimmung von Kalium 213.
Willard, H. H., und Dean, J. A. Bestimmung von Aluminium in Stählen, Nichteisenlegierungen und Mineralien 439.
Willard, H. H., und Horton, Ch. A. Fluorbestimmung 287. — Fluortitration mit fluorescierenden Indicatoren 288.
Willard, H. H., und Smith, G. M. Fällungen mit Tetraphenylarsonium-Ion 95.
Willebrands jr., A. F. Flammenphotometrische Bestimmung von Natrium und Kalium im Blutserum und Urin 203.
Williams, H. Amphlett. Fluornachweis durch Glasätzung 283.
Williams, L. H. Spektralphotometrische Bestimmung von Kupfer in Aluminiumlegierungen 296.
Winkler, H., siehe Kofler, L.
Winther, N., siehe Neville, A.
Wise, W. S. Trennung von Adipin- und Sebacinsäure 314.
Wittig, G. und Mitarbeiter. Bestimmung des Kaliums mit Tetraphenylbor-kalium 241.

Wodsak, W. Bestimmung von Vitamin A in Lebensmitteln und pharmazeutischen Produkten 388.

Wölbling, H. und Steiger, B. Nachweis des Rutheniums mit Rubeanwasserstoffsäure 450.

Wokes, F., siehe Klatzkin, Ch.

Wolff, J., siehe Rosenheim, A.

Wollish, E. G. und Shmall, M. Colorimetrische Bestimmung von Panthenol und von Pantothenaten 455.

Woods, J. T., siehe Seaman, W.

Woy, R., Phosphatbestimmung 7.

Wrigge, Fr. W., siehe Geilmann, W.

Wurzschmitt, B. Analyse von Monoäthylenglykol, Diäthylenglykol und Diäthylenglykolmonoäthyläther nebeneinander 12 [Or]. — Qualitativer Nachweis und quantitative Bestimmung dialkylierter aromatischer Basen 17 [Or].

Wyss, O., siehe Clark, J. B.

Young, F, siehe Ayres, G. H.

Young, R. S. Analyse des Anodenschlamms bei der elektrolytischen Kupferraffination 305.

Young, W., und Burkl, E. Schmelzpunkt von Natriumthiosulfat-5-Hydrat 34.

Young, W. und Mitchell, J. P. Schmelzpunkt von Natriumthiosulfat-5-Hydrat 34.

Yuile, D., siehe Benette, M.

Zahn, V., siehe Brooks, F.

Zaprometov, M. N., siehe Kursanov, A. L.

Zilliken, F., siehe Dirscherl, W.

Zimmermann, W. J. und Layton, W. M. jr. Polarographische Mikrobestimmung von Chlorid im Blut 441.

Zorn, B. Tryptophanbestimmung in biologischem Material 319.

Zuazaga, G., siehe Ma, T. S.

Zumbusch, M. siehe Fischer, W.

Zumbusch-Pfisterer, M., siehe Fischer, W.

Zumwald, L. R., siehe Tunnicliff, D. D.

Sachverzeichnis.

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.
Die mit [L] bezeichneten Stellen sind Literaturbesprechungen.)

Acetat, Bestimmung in Metallsalzen mit Hilfe von Ionenaustauschern 206.

Acetylierte Kohlenhydrate, Mikrobestimmung der Essigsäure 207.

Adipinsäure, Trennung von Sebacinsäure 314.

Adrenalin, fluorometrische Bestimmung im Blut 457.

Adsorptionsindikatoren für die Titration von Thiocyanat mit Silbernitrat 434.

Äthylbenzol, Bestimmung neben Benzol, Toluol, o-, m- und p-Xylol 376.

Äthylendiamintetraessigsäure, titrimetrische Bestimmung 281.

Äthylglykol, siehe Diäthylenglykolmonoäthyläther.

Alginsäure, luminescenzanalytischer Nachweis 429.

Alkali, Bestimmung in Gegenwart von Chromat, Molybdat, Wolframat, Phosphormolybdat, Phosphorwolframat und Silicowolframat 209.

Alkalien, Bestimmung in Gegenwart von Phosphorsäure 208.

Alkalimetalle, Bestimmung in Gegenwart von Vanadium 209.

Allgemeine und anorganische Chemie (Schwarzenbach) 196 [L].

Alloxan, Bestimmung im Blut und in Geweben 400.

Aluminatlösung, Sulfatbestimmung 372.

Aluminium, Bestimmung in Gegenwart von Phosphorsäure 208; Trennung von Eisen 133; Tüpfelnachweis in Kupferlegierungen 300; Bestimmung in Kupfer und Kupferlegierungen 322; in Feinzink und Zinklegierungen 322; in metallischem Zink 296; in Pyrit 216; in Stählen, Nichteisenlegierungen und Mineralien 439; in Stahl 366; in Zinnbronzen 303; spektralanalytische Bestimmung des Galliumgehaltes 365.

Aluminiumfluorid, Bestimmung des Fluors 293; Sulfatbestimmung 372.

Aluminiumlegierungen, spektralphotometrische Bestimmung von Kupfer 296.

Aluminiumnitrid-Stickstoff, Bestimmung im Stahl 228.

Aluminiumrhodanid, Verteilung zwischen Wasser und Äther 115.

Aluminiumsulfat, Bestimmung des Sulfats durch Ionenaustausch 204.

Amberlite, siehe Ionenaustauscher.

Aminosäuren, Racemisierung durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid 22.

Ammonium, Trennung von Phosphat-Ion 205.

Ammoniumnitrat, technisch, Untersuchung 207.

Ammoniumrhodanid, Verteilung zwischen Wasser und Diäthyläther 123.

Ammoniumsulfat, Bestimmung des Sulfats durch Ionenaustausch 204.

Amylose, Bestimmung in Erbsen 384.

Analysen-Ausschuß des Iron and Steel-Institute, absorptiometrische Siliciumstimmung im Stahl 231.

Analysenfehler infolge ungleichmäßiger Werkstoffzusammensetzung 219.

Anilin, Nachweis in Kautschuk und Kunstharzgemischen 319.

Anilin.m-Dinitrobenzol, Schmelzpunkt 34.

Anodenschlamm der elektrolytischen Kupferraffination, Analyse 305.

Antimon, cerimetrische Bestimmung der Oxydationsstufen 72; Extrahierbarkeit mit Äther aus Rhodanidlösung 126; Fällung mit Thioacetamid 106; Trennung von Rhenium 177; Bestimmung in Zinnbronzen 303.

Antimon(III), cerimetrische Bestimmung 72; cerimetrische Bestimmung neben Eisen(II) 74; neben Fe(II), Fe(III) und Sb(V) 81; neben Fe(II), Fe(III), As(III), As(V) und Sb(V) 83.

Antimon(V), Bestimmung neben Fe(II), Fe(III), As(III), As(V) und Sb(III) 81, 83.

Arsen, Bestimmung mit Hilfe von Ionenaustauschern 212; cerimetrische Bestimmung der Oxydationsstufen 72; Extrahierbarkeit mit Äther aus Rhodanidlösung 126; Fällung mit Thioacetamid 106; Trennung von Rhenium 177; Bestimmung in Insekticiden 239; Bestimmung in Pyrit 216; Bestimmung in Zinnbronzen 303; Tüpfelnachweis in Kupferlegierungen 300.

Arsen(III), cerimetrische Bestimmung 72; cerimetrische Bestimmung neben Eisen(II) 74; neben Arsen(V) 77; neben Fe(II), Fe(III) und As(V) 79; neben Fe(II), Fe(III), As(V), Sb(III) und Sb(V) 83.

Arsen(V), Reduktion zu Arsen(III) 75; cerimetrische Bestimmung 75; cerimetrische Bestimmung neben Arsen(III) 77; neben Eisen(III) 78; neben Fe(II), Fe(III) und As(III) 79; neben Fe(II), Fe(III), As(III), Sb(III) und Sb(V) 83.

Arsenat, ascorbinometrische Bestimmung 266.

Arylsulfochloride, Einwirkung auf Dimethylanilin 19.

Asche, spektrochemische Analyse 364.

Ascorbinsäure, Nachweis 434; Oxydation 342.

Azoverbindungen, ascorbinometrische Bestimmung 266.

Backpulver, Bestimmung der Kohlensäure 312.

Backwaren, Bestimmung des Säuregrades 383.

Barium, Bestimmung in Pyrit 216.

Baumwolle, colorimetrische Bestimmung der Pektinstoffe 316.

Baustoffe, Bestimmung des Sulfat-Schwefels 218.

Benzil·Trinitrobenzol, Schmelzpunkt 34.

Benzin, Bestimmung von Bleitetraäthyl 436; siehe auch Extraktionsbenzine, Motorenbenzin.

Benzol, Bestimmung neben Toluol, Äthylbenzol, o-, m- und p-Xylol 376.

Benzoylperoxyd, jodometrische Bestimmung in Fetten 449.

Beryllium, Abtrennung des Eisens 133; spektrographische Bestimmung in Luftproben 364; Tüpfelnachweis in Kupferlegierungen 300.

Berylliumrhodanid, Verteilung zwischen Wasser und Diäthyläther 113.

Biologische Flüssigkeiten, Bestimmung von Phenol 399.

Biologisches Material, Bestimmung des Tryptophans 319; flammenspektroskopische Bestimmung der Metalle 200; Bestimmung kleiner Stickstoffmengen 397.

Blätter, Bestimmung von Carotin in grünen Blättern 387; Fluorbestimmung 291.

Blei, Fällung mit Thioacetamid 106; Tüpfelnachweis in Kupferlegierungen 300; Bestimmung in Industrieabwässern 436; in metallischem Zink 296; in Organteilen bei Vergiftungen 463; in Leichtmetallen 297; in Polyvinylchlorid-Fabrikaten 315; in Pyrit 216; in Zinnbronzen 302; Mikrobestimmung in Legierungen 298; polarographische Bestimmung in Gelatine 441; im Harn 437; polarographische Analyse 437; Bestimmung des Sauerstoffs in Blei 295.

Bleibromid, Hydrolyse 87.

Bleichlorid, Hydrolyse 87.

Bleilegierungen, Bestimmung des Sauerstoffs und Schwefels 295.

Bleimolybdat, Bestimmung des Molybdäns 445.

Bleioxyde, ascorbinometrische Bestimmung 266.

Bleirhodanid, Verteilung zwischen Wasser und Diäthyläther 127.

Bleitetraäthyl, Bestimmung in Benzin 436.

Blut, Alloxanbestimmung 400; Bestimmung von Ergothionein 461; von Kohlenoxyd 395; von Sauerstoff und Kohlendioxyd 395; von Trihalogenderivaten bei toxikologischen Untersuchungen 462; von Urethan 400; fluorometrische Bestimmung von Adrenalin 457; gleichzeitige Bestimmung von Adrenalin und Noradrenalin 458; polarographische Mikrobestimmung von Chlorid 441; ultraviolette spektrophotometrische Bestimmung von Theophyllin und Theobromin 454.

Blutserum, Bestimmung von Globulin und Gesamteiweiß 457; flammenphotometrische Bestimmung von Natrium und Kalium 203; Mikrobestimmung des Gesamttocopherols 460; polarographische Bestimmung von freiem und gebundenem Cholesterin 443; spektrochemische Bestimmung von Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium und Phosphor 367.

Böden, Bestimmung des organischen Kohlenstoffs 215.

Bodenauszüge, Bestimmung des Phosphors 214.

Bor, Bestimmung neben Fluor 294; Bestimmung in nichtmetallischen Einschlüssen im Stahl 224.

Branntweinerzeugnisse, Methanolnachweis 380.

Brom, Bestimmung in Motorenbenzin 308.

Bromat, ascorbinometrische Bestimmung 266.

Bromid, argentometrische Bestimmung 449; Bestimmung in Metallsalzen durch Ionenaustausch 206; siehe auch Bromid-Ion.

Bromide, Bestimmung in Quecksilber (II)-bromid 153.

Bromid-Ion, argentometrische Titration 446.

Bronzen, Bestimmung von Aluminium 440; Mikrobleibestimmung 299; siehe auch Phosphorbronze, Zinnbronzen.

Brot, Bestimmung des Eisens 382; Bestimmung von Lactose 383.

Cadmium, Fällung mit Thioacetamid 106; Tüpfelnachweis in Kupferlegierungen 300; Bestimmung in metallischem Zink 296.

Cadmiumacetat-3-Hydrat, Schmelzpunkt 34.

Cadmiumrhodanid, Verteilung zwischen Wasser und Diäthyläther 123.

Calcium, photometrische Titration bis zur maximalen Trübung 328; Bestimmung in den Glührückständen vulkanisierter Gummimischungen 330; in Pyrit 216; flammenphotometrische Bestimmung bei Wasseranalysen 202; flammenspektroskopische Bestimmung in biologischem Material 200;

spektrochemische Bestimmung im Blutserum 367; Polarographie kleiner Cr-Gehalte in metallischem Calcium 438.

Calciumrhodanid, Verteilung zwischen Wasser und Diäthyläther 123.

Carbazol.α-Trinitrotoluol,Schmelzpunkt 34.

Carbid, Bestimmung in Molybdän und Wolfram enthaltenden Chromnickelstählen 224; Bestimmung im Stahl 225.

Carbonylzahl, mikrochemische Bestimmung 391.

Carotin, Bestimmung in grünen Blättern 387; Bestimmung neben Vitamin A 388.

Celluloseäther, Bestimmung in Waschmitteln 313.

Cerealien, Bestimmung des Eisens 382.

Cer(IV)-sulfatlösung, Herstellung 62.

Cerium, ascorbinometrische Bestimmung 266.

Chemisch-Physikalische Laboratorien und ihre neuzeitlichen Einrichtungen (Behre) 195 [L].

Chlor, Bestimmung in Motorenbenzin 308.

Chloral, colorimetrische Bestimmung 462.

Chloramin, ascorbinometrische Bestimmung 266.

Chlorat, ascorbinometrische Bestimmung 265; Bestimmung in Metallsalzen durch Ionenaustausch 206; Kinetik der Chlorat-Jodidreaktion 268; Reaktion von Oxalsäure mit Chlorsäure 268; Reduktion mit arseniger Säure 268.

Chlordan, siehe Octachlor.

Chlorid, siehe Chlor-Ion.

Chlor-Ion, argentometrische Titration 445, 446; mercurimetrische Bestimmung 361; Mikrobestimmung 447; Mikrobestimmung in Chloriden mit Hilfe von Ionenaustauschern 207; potentiometrische Titration mit Quecksilber(II)-nitratlösung 446; Bestimmung neben Cadmium durch Ionenaustausch 206; Bestimmung in Gegenwart leicht zersetzlicher Silicate 447; polarographische Mikrobestimmung im Blut 441.

Chlorit, Nachweis 448.

Chlorite, Untersuchung 448.

Chloritlösungen, Untersuchung 448.

Chloroform, colorimetrische Bestimmung in biologischen Materialien 462.

Chlorsulfonsäure, Bestimmung von freiem Schwefeltrioxyd 372; Bildungswärme 372.

Cholesterin, polarographische Bestimmung im Blutserum 443.

Chrom, Tüpfelnachweis in Kupferlegierungen 301; im Stahl 220; Bestimmung in Leichtmetallen 297; in nichtmetallischen Einschlüssen im Stahl 224; mikropolarographische Bestimmung in Stauben und Nebeln 439; Polarographie kleiner Gehalte in metallischem Calcium 438; spektrographische Bestimmung in Gußeisen 366.

Chrom(III), Trennung von Phosphat-Ion 205.

Chromat, ascorbinometrische Bestimmung 266.

Chromnickelstahl, Carbidbestimmung 224.

Chrom(III)-rhodanid, Verteilung zwischen Wasser und Diäthyläther 115, 123.

Citronenöl, Mikronachweis von Parathion 238.

Citronensäure-1-Hydrat, Schmelzpunkt 34.

Coffein, Bestimmung im Kakao 385; in Kolasamen 384.

Colorimetric Determination of Traces of Metals (Sandell) 433 [L].

Cyanide, Bestimmung von Natrium und Kalium in komplexen Cyaniden 208.

Cystin, Bestimmung auf Grund der Jod-Azidreaktion 370.

DDT, Bestimmung in Lebensmitteln 378.

Dehydroisoandrosteron, quantitative Bestimmung 459.

Dessertwein, Gerbstoffgehalt 359.

Dextrin, Bestimmung 379.

Diäthylenglykol, Bestimmung 12.

Diäthylenglykolmonoäthyläther, Bestimmung 12.

Dialkylierte aromatische Basen, qualitativer Nachweis und quantitative Bestimmung 17.

Diazoaminobenzol, Nachweis in Kautschuk und Kunstharzgemischen 319.

2,4-Dichlorphenoxyessigsäure, Bestimmung 239.

Dihydromannosestreptomycin, colorimetrische Bestimmung 461.

Dimethylanilin, Reaktion mit Arylsulfochloriden 19.

Dinitro-o-Kresol, Routine-Bestimmungen 453.

Diphenylamin-o-carbonsäure als Indicator 75.

Dithionat, Bestimmung neben Polythionaten, Thiosulfat, Sulfat, Sulfit und Sulfid 373.

Drogen, Bestimmung des Wassergehaltes 394.

E 605, siehe Parathion.

Einführung in die allgemeine und anorganische Chemie (Smith und D'Ans) 197 [L].

Einschlüsse, nichtmetallische, Bestimmung im austenitischen Stahl 223; siehe auch Schlackeneinschlüsse.

Eisen, ascorbinometrische Bestimmung 266; cerimetrische Bestimmung 337; cerimetrische Bestimmung der Oxydationsstufen 72; cerimetrische Bestimmung unter Verwendung von Thiosulfat als Reduktionsmittel für Eisen(III)-salz 163, 331; Bestimmung neben seinen Oxyden 226; Bestimmung in Gegenwart von Phosphorsäure 208; Trennung von Aluminium 133; Trennung von Beryllium 133; Tüpfelnachweis in Kupferlegierungen 300; Bestimmung in Cerealien, Mehl und Brot 382; in Leichtmetallen 297; in metallischem Zink 296; in nichtmetallischen Einschlüssen im Stahl 224; in Polyvinylchlorid-Fabrikaten 315; in Pyrit 216; in Zinnbronzen 303; flammenspektroskopische Bestimmung in biologischem Material 200; colorimetrische Bestimmung des Phosphors im Eisen 206; „Vollanalyse" 414; siehe auch Gußeisen, Stahl.

Eisen(II), cerimetrische Bestimmung neben Arsen(III) und Antimon(III) 74; neben Fe(III), As(III) und As(V) 79; neben Fe(III), Sb(III) und Sb(V) 81; neben Fe(III), As(III), As(V), Sb(III) und Sb(V) 83.

Eisen(III), cerimetrische Bestimmung neben Arsen(V) 78; neben Fe(II), As(III) und As(V) 79; neben Fe(II), Sb(III) und Sb(V) 81; neben Fe(II), As(III), As(V), Sb(III) und Sb(V) 83.

Eisen(II)-chlorid-4-Hydrat, Schmelzpunkt 34.

Eisen(III)-cyanid, ascorbinometrische Bestimmung 266.

Eisenerze, Bestimmung von Phosphor 215.

Eisen(III)-ion, Bestimmung mit Kaliumthiocyanat als Indicator 266.

Eisenlegierungen, Bestimmung von Silicium 230.

Eisenoxyde, Bestimmung neben metallischem Eisen 226.

Eisen(II)-rhodanid, Verteilung zwischen Wasser und Diäthyläther 123.

Eisen(III)-rhodanid, Ausschütteln aus wäßriger Lösung 115.

Eisen(II)-salz, Reaktion mit seleniger Säure 165.

Eisen(II)-sulfat-7-Hydrat, Schmelzpunkt 34.

Eisen(III)-Thiosulfatreaktion, Kinetik 164.

Elektroanalysen mit abgestuftem Potential 198.

Ellagsäure, elektrometrische Titration 347.

Entalkylierung tertiärer Amine durch organische Säuren 19.

Erbsen, Bestimmung von Stärke und Amylose 384.

Erdalkalien, komplexometrische Titration 281.

Erdöle, spektrochemische Bestimmung metallischer Beimengungen 366.

Erdölfraktionen, Bestimmung kleiner Mengen elementaren Schwefels 440.

Erdölparaffin, Bestimmung des Ölgehaltes 305.

Ergothionein, Bestimmung in reinen Lösungen und im Blut 461.

Erze, Bestimmung des Gesamtschwefels 218.

Essigsäure, Mikrobestimmung in acetylierten Kohlenhydraten mit Hilfe von Ionenaustauschern 207.

Extraktionsbenzin, Siedeanalyse 307.

Ferrochrom, Phosphorbestimmung 233.

Ferrolegierungen, thermoelektrische Siliciumbestimmung 229.

Ferromolybdän, Bestimmung des Molybdäns 445.
Ferrosilicium, Bestimmung des Siliciums 230.
Fett, Bestimmung im Kakao 385.
Fette, Bestimmung der gesättigten Fettsäuren 392; Bestimmung der Verseifungszahl und der Reichert-Meißl-Zahl 393; jodometrische Bestimmung von Benzolperoxyd in Fetten 449.
Fette Öle, Nachweis von Mineralöl 392.
Fettsäuren, Bestimmung in Fetten 392.
Flammenphotometer, photoelektrisch 201.
Flammenphotometer-Vorsatzgerät 201.
Flammenphotometrie 200.
Flammenspektrophotometer 200.
Fleischbrühen, Bestimmung des Wasserstoffperoxydgehaltes 378.
Fleischwaren, colorimetrische Bestimmung der Stärke 381.
Fluor, einfacher Nachweis 283; Nachweis durch Glasätzung 283; Titration mit Thoriumnitratlösung 287; Indicatoren zur Titration mit Thoriumnitratlösung 287; amperometrische Bestimmung 285, 286; Bestimmung als Bleibromofluorid 84; Bestimmung als Bleichlorfluorid 85, 284; colorimetrische Bestimmung 293; colorimetrische Bestimmung mit Peroxytitansäure 288; Bestimmung durch Farbschwächung des Eisen(III)-sulfosalicylsäurekomplexes 293; potentiometrische Titration mit neutraler Eisenchloridlösung 286; volumetrische Bestimmung 286; Bestimmung durch Destillation 285; Bestimmung in Gegenwart von Phosphat 289; neben Bor 294; Nachweis in der Luft 284; Bestimmung in Al- und Mg-haltigen Silicaten 290; in Aluminiumfluorid, Kryolith oder Flußspat 293; im fluorierten Kochsalz 288; in fluorierten Kohlenwasserstoffen 375; in Monofluorphosphaten 290; in organischen Verbindungen 285; in Trinkwasser 291; in natürlichen Wässern und Zähnen 289; Bestimmung von Silicofluorid in löslichen Fluoriden 293.
Fluoren-Styphninsäure, Schmelzpunkt 34.
Fluorgas, Bestimmung in Luft oder Stickstoff 284.
Fluorphosphat, Bestimmung des Fluors 290.
Fluorsalze, Sulfatbestimmung 372.
Fluorverbindungen, Nachweis in der Luft 284.
Flußspat, Bestimmung des Fluors 293.
Formaldehyd, Mikronachweis 373; Bestimmung mit Perjodat 380.
Fraktionierungskolonne 307.
Funktionelle Gruppen, Bestimmung mit Lithiumaluminiumhydrid 4; mikrogasvolumetrische Bestimmung 4.
Futtermittel, Bestimmung von organisch gebundenem Jod 391.

Gärungsflüssigkeiten, Glycerinbestimmung 380.
Gallium, spektralanalytische Bestimmung in Aluminium 365.
Galliumrhodanid, Verteilung zwischen Wasser und Diäthyläther 117.
Galvanische Bäder, amperometrische Bestimmung einiger Bestandteile 304.
Gas, siehe auch Naturgas.
Gase, Analyse 363; Bestimmung des Schwefelwasserstoffes in Gasen 369.
Gaseinschlüsse, Bestimmung in Metallen 221.
Gasmikroanalyse, Apparat 362.
Gasmikrobürette 363.
Gelatine, polarographische Bestimmung von Kupfer, Blei und Zink 441.
Gerbsäure, maßanalytische Bestimmung 347.
Gerbstoff, Bestimmung 346, 347, 359; Bestimmung in der Rebe und im Wein 346, 353; siehe auch Traubengerbstoff.
Gerbstoffe, Bestimmung der Hydroxylgruppen 315.
Germanium, qualitativer Nachweis mittels Chinalizarin 401; mittels Tannin 401; Bestimmung 187; Fällung als Magnesiumgermanat 186; Trennung von Rhenium 177.
Germaniumhaltige Legierungen, Bestimmung des Schwefels 296.
Germaniumrhodanid, Verteilung zwischen Wasser und Diäthyläther 126.
Gesamteiweiß, colorimetrische Mikrobestimmung 457; mikronephelometrische Bestimmung 457.
Geschichte der Chemie. I. Vom Altertum bis zur Entdeckung des Sauerstoffes (Lockemann) 195 [L].

Gesteine, Bestimmung des elementaren Schwefels 219.

Gewebe, Alloxanbestimmung 400; ultraviolette spektrophotometrische Bestimmung von Theophyllin und Theobromin 454.

Glasmaterialien, flammenphotometrische Bestimmung von Kalium und Natrium 203.

γ-Globulin, Bestimmung 456; mikronephelometrische Bestimmung 457.

Glycerin, Bestimmung in Gärungsflüssigkeiten 380.

Glykoläther, polarographische Analyse 436.

Gold, Trennung von Rhenium 177.

Gold(III)-rhodanid, Ausschütteln aus wäßriger Lösung 115.

Grubengasanalyse im Kohlenbergbau (Kattwinkel) 213 [L].

Grünfuttersilagen, Wasser- bzw. Trokkensubstanzbestimmung 390.

Grundriß der Chemie (Popp) 197 [L]

Gummi, spektrochemische Analyse der Asche 364.

Gummimischungen, Bestimmung des Calciumgehaltes 330; Bestimmung von freiem Schwefel 274; Tüpfelanalyse 317.

Gußeisen, Bestimmung des Phosphors 232; photocolorimetrische Siliciumbestimmung 229; spektrochemische Magnesiumbestimmung 366; spektrographische Analyse 365.

Härteprüfung, Vergleich mit spektrographischer Lokalanalyse 365.

Hafniumrhodanid, Verteilung zwischen Wasser und Diäthyläther 123.

Halogen, Absorption durch Silbervanadat 370.

Halogenkohlenwasserstoffe, quantitative Bestimmung 462.

Handpolarograph 435.

Harn, Bestimmung von Dehydroisoandrosteron 459; Bestimmung von Phenodoxon 455; Bestimmung von Trichloressigsäure 463; polarographische Bestimmung von Blei 437; siehe auch Urin.

Hartverchromungsbäder, Fluorbestimmung 291.

Heizmikroskop zur Schmelzpunktbestimmung 29.

Hochfrequenzoszillator 200.

Hochfrequenz-Titrationen, Apparat 361.

Homosulfanilamid-Hydrochlorid, Bestimmung 454.

Hüttenschlacken, Schwefelbestimmung 218.

Hydrazin, Nachweis 434.

Hydroxylamin, Nachweis 434.

Hydroxylgruppen, Bestimmung in Polyphenolen und Gerbstoffen 315.

Hypochlorit, ascorbinometrische Bestimmung 266; colorimetrische Bestimmung 448.

Ilkovič-Gleichung, Gültigkeit 435.

Indicatoren, Diphenylamin-o-carbonsäure 75; substituierte 1,10-Phenanthroline als Redoxindicatoren 434; Indicatoren geringer Haltbarkeit 321.

Indiumrhodanid, Verteilung zwischen Wasser und Äther 115.

Industrieabwässer, polarographische Bleibestimmung 436.

Ionenaustauscher als Hilfsmittel in der analytischen Chemie 203.

Iridium, Mikrobestimmung 452; spektrophotometrische Bestimmung 453.

Iridosmin, Aufschluß 452.

Jod, ascorbinometrische Bestimmung 266; Trennung von den Alkali- und Erdalkalihalogeniden mit Hilfe von Aktivkohle 412; Bestimmung kleinster Mengen in jodierten Salzen 449; Bestimmung in Meeralgen und Futtermitteln 391; Bestimmung des eiweißgebundenen Jods 398.

Jodat, ascorbinometrische Bestimmung 266.

Jodid, Bestimmung in Metallsalzen durch Ionenaustausch 206.

Kaffee, Bestimmung von Coffein 384.

Kakao, Bestimmung von Theobromin 385; von Wasser, Fett, Coffein, Theobromin und Mineralstoffen 385.

Kakaoprodukte, Bestimmung des Wassers 386.

Kakothelin, Zusammensetzung 169.

Kalium, Bestimmung in Gegenwart von Schwefelsäure 208; Bestimmung nach der Kobaltnitritmethode 213; Bestimmung als Tetraphenyl-bor-kalium

241; Trennung von Eisen und Kobalt 209; von Phosphat-Ion 205; von Natrium und Magnesium mit Hilfe von Ionenaustauschern 211; Bestimmung in Kohlenaschen 213; in komplexen Cyaniden 208; flammenphotometrische Bestimmung im Blutserum und Urin 203; in Glas- und Tonmaterialien 203; in pflanzlichen und tierischen Substanzen 201; in Wasser 202; in biologischem Material 200; spektrochemische Bestimmung im Blutserum 367; siehe auch Alkalimetalle.

Kaliumhydrogentartrat, Reindarstellung 63.

Kaliumnitrat, Bestimmung in Schwarzpulver 207.

Kaliumoxyd, flammenphotometrische Bestimmung in Portlandzement 202.

Kaptax, Nachweis in Kautschuk und Kunstharzgemischen 319; in rohen Gummimischungen 317.

Kautschuk, qualitative Analyse 318.

Kinetik analytischer Methoden 135.

Kiesabbrände, Bestimmung des Kupfers 47.

Kieselsäure, Bestimmung unter Anwendung von Gelatine 229; Bestimmung in Pyrit 216; Bestimmung in Waschmitteln 312.

Klarschmelzgrenze 28.

Kleines Lehrbuch der Chemie (Heimann) 197 [L].

Kobalt, mikroanalytischer Nachweis 101; Tüpfelnachweis in Kupferlegierungen 300; polarographische Bestimmung in Legierungen 440.

Kobaltnitrat-6-Hydrat, Schmelzpunkt 34.

Kobaltrhodanid, Verteilung zwischen Wasser und Diäthyläther 113.

Kobaltsulfat, Bestimmung des Sulfatgehalts durch Ionenaustausch 204.

Kochsalz, fluoriert, Bestimmung von Fluor 288; jodiert, Bestimmung des Jods 449.

Kohlenaschen, Bestimmung von Kalium und Natrium 213.

Kohlendioxyd, Bestimmung im Blut 395.

Kohlenhydrate, Nachweis mit Anthron-Reagens 461.

Kohlenoxyd, Bestimmung im Blut 395.

Kohlensäure, Bestimmung in Backpulvern 312; in Waschmitteln 312.

Kohlenstoff, Bestimmung 216; Bestimmung in Böden 215; in Eisen und Stahl 414; Bestimmung kleiner Gehalte in Stahl 235; Bestimmung in Stahl und anderen metallurgischen Produkten 234; siehe auch Carbid.

Kohlenwasserstoffe, Fluorbestimmung 375; spektrophotometrische Bestimmung von C_6-C_8-Kohlenwasserstoffen in Spaltbenzinen 309; Wasserbestimmung in Kohlenwasserstoffen nach dem Karl-Fischer-Verfahren 306; Bestimmung kleiner Mengen Wasser in Kohlenwasserstoffen 376.

Kolasamen, Bestimmung von Coffein 384.

Komplexverbindungen, die analytisch wichtigen anorganischen und organischen Komplexverbindungen 433.

Konduktometrie, siehe Leitfähigkeitstitration.

Kryolith, Bestimmung des Fluors 293; Sulfatbestimmung 372.

Kunstharzgemische, qualitative Analyse 318.

Kupfer, mikroanalytischer Nachweis 101. Nachweis mit Tetraäthylenpentamin 296; ascorbinometrische Bestimmung 266; Fällung mit Thioacetamid 106; Titration mit Cer(IV)-sulfatlösung 47; Titration mit Eisen-(II)-sulfatlösung 47; Trennung von Molybdän 445; Zementierung mit Aluminium 50; amperometrische Bestimmung in galvanischen Bädern 304; Bestimmung in Leichtmetallen 297; Bestimmung in metallischem Zink 296; in Polyvinylchlorid-Fabrikaten 315; in Pyrit 216; in Zinnbronzen 301; flammenspektroskopische Bestimmung in biologischem Material 200; polarographische Bestimmung in Gelatine 441; potentiometrische Bestimmung neben großen Eisenmengen, insbesondere in Kiesabbränden 47; spektralphotometrische Bestimmung in Aluminiumlegierungen 296; spektrographische Bestimmung in Gußeisen 366; in organischem Material 364; photometrische Bestimmung des Aluminiumgehaltes 322; Bestimmung des Sauerstoffs 295; Bestimmung von Schwefel, Phosphor, und Arsen 212.

Kupferlegierungen, Bestimmung des Sauerstoffs 295; Feststellung der Legierungsbestandteile durch Tüpfelreaktion 299; Mikrobestimmung von Blei 298; photometrische Bestimmung des Aluminiumgehaltes 322.

Kupferraffination, Analyse des Anodenschlammes 305.

Kupfer(I)-rhodanid, Verteilung zwischen Wasser und Diäthyläther 123.

Kupfer(II)-rhodanid, Verteilung zwischen Wasser und Diäthyläther 126.

Kurze Anleitung zur Gewichtsanalyse (Medicus-Poethke) 367 [L].

Lack, jodometrische Bestimmung der Säurezahl 310.

Lacke, Destillationsverfahren zur Bestimmung des Lösungsmittelanteils 311.

Lactoflavin, mikrobiologische Bestimmung 389.

Lactose, Bestimmung in Brot 383.

Lanthan, Trennung von Yttrium 210.

Lebensmittel, Bestimmung der Phosphorsäure 255; Bestimmung von DDT 378; Bestimmung von Vitamin A 388.

Legierungen, polarographische Bestimmung von Kobalt 440.

Lehrbuch der anorganischen Chemie (Holleman-Wiberg) 196 [L]

Lehrbuch der anorganischen Chemie (Riesenfeld) 197 [L].

Lehrbuch der organischen Chemie (Langenbeck) 375 [L].

Leichenteile, Nachweis und Bestimmung von Thallium 464.

Leichtmetalle, vollständige Analyse 297.

Leitfähigkeitstitration, Apparat 199.

Leitungsoszillator 361.

Les méthodes d'analyse des réactions en solution (Charlot und Gauguin) 432 [L].

Liquor cerebrospinalis, Bestimmung von Globulin und Gesamteiweiß 457.

Lithium, quantitative Bestimmung als Lithiumsulfat, Lithiumaluminat, Lithiumzinkuranylacetat 36; Fällung als Phosphat 44; Trennung von Phosphat-Ion 205; flammenspektroskopische Bestimmung in biologischem Material 200; polarographische Bestimmung in Silicaten 44.

Lithiumaluminiumhydrid, Reagens zur mikroanalytischen Bestimmung funktioneller Gruppen 4; Umsetzung mit Wasser 376.

Lithiumrhodanid, Verteilung zwischen Wasser und Diäthyläther 123.

Luft, Bestimmung von Fluorgas 284; Nachweis von Fluor und flüchtigen Fluorverbindungen 284; spektographische Bestimmung von Berylliumstaub 364.

Malzpräparate, Bestimmung von Riboflavin 388.

Magnesium, Trennung von Natrium und Kalium mit Hilfe von Ionenaustauschern 211; Bestimmung in Leichtmetallen 297; in Pyrit 216; flammenspektroskopische Bestimmung in biologischem Material 200; spektrochemische Bestimmung im Blutserum 367; in Gußeisen 366.

Magnesiumfluorid, Silicofluoridbestimmung 294.

Magnesiumoxyd, Nachweis in rohen Gummimischungen 318.

Magnesiumrhodanid, Verteilung zwischen Wasser und Diäthyläther 123.

Magnesiumsulfat, Bestimmung des Sulfats durch Ionenaustausch 204.

Mangan, mikroanalytischer Nachweis 100; colorimetrische Bestimmung 101; Tüpfelnachweis in Kupferlegierungen 299; im Stahl 220; Bestimmung in Eisen und Stahl 419; in Leichtmetallen 297; in nichtmetallischen Einschlüssen im Stahl 224; in Zinnbronzen 304; spektrographische Bestimmung in Gußeisen 366.

Manganoxyde, ascorbinometrische Bestimmung 266.

Mangan(II)-rhodanid, Verteilung zwischen Wasser und Diäthyläther 123.

Mannosestreptomycin, colorimetrische Bestimmung 461.

Martinstahl, Bestimmung von Sauerstoff 222.

Meeralgen, Bestimmung von organisch gebundenem Jod 391.

Mehl, Bestimmung des Eisens 382; des Säuregrades 383.

Messing, Bestimmung des Aluminiumgehaltes 326.

Metalle, Bestimmung von Gaseinschlüssen 221; flammenspektroskopische

Bestimmung in biologischem Material 200; spektrochemische Bestimmung in Erdölen 366; siehe auch Leichtmetalle.

Metall-Ionen, mikroanalytischer Nachweis 100.

Metallrhodanide, Verteilung zwischen wäßrigen Lösungen und Diäthyläther 110.

Methanol, Nachweis in rektifizierten Branntweinerzeugnissen 380.

Milch, Serienuntersuchung 381.

Milchsäure, polarographische Bestimmung kleinster Mengen 442.

Mineralien, Bestimmung von Aluminium 439.

Mineralöl, Nachweis in fetten Ölen 392.

Mineralstoffe, Bestimmung im Kakao 386.

Mischschmelzpunkt von Mischungen 27.

Molybdän, Bestimmung als Peroxydkomplex 444; Bestimmung mit Rhodanid und Zinn(II)-chlorid 443; colorimetrische Bestimmung 161; Fällung mit Thioacetamid 106; gewichtsanalytische Bestimmung 162; volumetrische Bestimmung 161; Trennung von anderen Metallen 444; von Rhenium 177; von Uran 445; Tüpfelnachweis im Stahl 220; spektrographische Bestimmung in Gußeisen 366.

Molybdänhaltige Legierungen, Bestimmung des Schwefels 296.

Molybdän(V)-rhodanid, Verteilung zwischen Wasser und Diäthyläther 119.

Molybdat, Trennung von Schwermetallen 209.

Monoäthylenglykol, Bestimmung 12.

Motorenbenzin, Bestimmung von Chlor und Brom 308.

Nährlösungen, Bestimmung von Streptomycin 212.

β-Naphthol·m-Nitrobenzaldehyd, Schmelzpunkt 34.

α-Naphthylamin Pikrinsäure, Schmelzpunkt 34.

Natrium, Bestimmung in Kohlenaschen 213; in komplexen Salzen 208; flammenphotometrische Bestimmung im Blutserum und Urin 203; in Glas- und Tonmaterialien 203; in pflanzlichen und tierischen Substanzen 201; in biologischem Material 200; im Wasser 202; spektrochemische Bestimmung in Blutserum 367; Trennung von Eisen und Kobalt 209; von Kalium und Magnesium 211; von Phosphat-Ion 205; siehe auch Alkalimetalle.

Natriumchlorid, Löslichkeit in Amylalkohol 43.

Natriumoxyd, flammenphotometrische Bestimmung in Portlandzement 202.

Natriumsulfat, Bestimmung des Sulfats durch Ionenaustausch 204.

Natriumthiosulfat-5-Hydrat, Schmelzpunkt 34.

Naturgas, Analyse 363.

Nebel, mikropolarographische Bestimmung von Chrom 439.

Neoson, Nachweis in Kautschuk und Kunstharzgemischen 318.

Nichteisenlegierungen, Bestimmung von Aluminium 439.

Nickel, Tüpfelnachweis in Kupferlegierungen 300; Tüpfelnachweis im Stahl 220; amperometrische Bestimmung in galvanischen Bädern 304; Bestimmung in Leichtmetallen 297; in Zinnbronzen 302; spektrographische Bestimmung in Gußeisen 366; Bestimmung von Schwefel, Phosphor und Arsen in Nickel 212.

Nickelrhodanid, Verteilung zwischen Wasser und Diäthyläther 123.

Nicotinsäure, Bestimmung 459.

Niob(III)-rhodanid, Ausschütteln aus wäßriger Lösung 115.

Nitrat, Mikronachweis 368; ascorbinometrische Bestimmung 266; Bestimmung mit 2,4-Xylenol 369; maßanalytische Bestimmung 368; Reduktion zu Ammoniak 369; Bestimmung neben Cadmium durch Ionenaustausch 206; Bestimmung in Metallsalzen mit Hilfe von Ionenaustauschern 207.

Nitrit, Mikronachweis 368; siehe auch salpetrige Säure.

Nitrosoverbindungen, ascorbinometrische Bestimmung 266.

Nitroverbindungen, ascorbinometrische Bestimmung 266.

Noradrenalin, Bestimmung im Blut 458.

Oberflächenaktive Stoffe, Bestimmung 239; colorimetrische Bestimmung 313.

Oberflächenstrahler als Wärmequelle für analytische Arbeiten 144.

Octachlor (Chlordan), Bestimmung 239.
Öl, Bestimmung in Erdölparaffin 305; spektrochemische Analyse der Asche von Ölen 364; siehe auch fette Öle.
Ölige Brennstoffe, Bestimmung des unlöslichen Rückstandes 305.
Orangenöl, Mikronachweis von Parathion 238.
Orcin, Bestimmung des Schmelzpunktes 33.
Organische Verbindungen, Aufschluß mit metallischem Kalium 285.
Organisches Material, spektrographische Bestimmung von Kupfer 364.
Organteile, Bestimmung von Blei bei Vergiftungen 463; Bestimmung von Trihalogenedrivaten bei toxikologischen Untersuchungen 462.
Oxalat, Bestimmung in Metallsalzen mit Hilfe von Ionenaustauschern 206, 207.
Oxychinolin (Oxin), amperometrische Titration 377.

Palladium(II)-rhodanid, Verteilung zwischen Wasser und Diäthyläther 126.
Panthenol, colorimetrische Bestimmung 455.
Pantothenate, colorimetrische Bestimmung 455.
Panthothensäure, Bestimmung 320.
Papier, spektrochemische Analyse der Asche 364.
Parathion, Mikronachweis in Orangen- oder Citronenöl 238; polarographische Bestimmung 237; Reindarstellung 238.
Pektinstoffe, colorimetrische Bestimmung in Baumwolle 316.
Peptide, Racemisierung durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid 22.
Perchlorat, Bestimmung in Metallsalzen mit Hilfe von Ionenaustauschern 206, 207.
Permanganat, ascorbinometrische Bestimmung 266.
Persulfat, Nachweis in stark saurer Lösung 373; ascorbinometrische Bestimmung 266; halbquantitative Bestimmung 374.
Petroleumfraktionen, Wasserbestimmung nach dem Karl-Fischer-Verfahren 306.
Petroleumsprühmittel, Bestimmung von rotenoiden Stoffen 394.
Pflanzliche Substanzen, Bestimmung von Natrium und Kalium 201.
Pharmazeutische Produkte, Bestimmung von Vitamin A 388.
Phenodoxon, Bestimmung im Harn 455.
Phenol, amperometrische Titration 377; Bestimmung in biologischen Flüssigkeiten 399.
Phloroglucin, Nachweis 351.
Phosphat, Bestimmung als Phosphormolybdat 7; Bestimmung unter Verwendung von Ionenaustauschern 205; Trennung von Metallen mit Hilfe von Ionenaustauschern 205, 206; Bestimmung in Phosphatmineralien 214; siehe auch Phosphorsäure.
Phosphate, Bestimmung des Eisens und Aluminiums 208.
Phosphaterze, Bestimmung der Phosphorsäure 206.
Phosphatmineralien, Phosphat-Bestimmung 214.
Phosphor, Bestimmung mit Hilfe von Ionenaustauschern 212; Mikrobestimmung 7; Tüpfelnachweis in Kupferlegierungen 301; im Stahl 220; Bestimmung in Bodenauszügen 214; in Eisen und Stahl 425; in Eisenerzen 215; in Ferrochrom 233; in Legierungen 232; in Nickel und Kupfer 212; in Zinnbronzen 302; photometrische Bestimmung in Stählen mit geringem Phosphorgehalt 232; spektrochemische Bestimmung im Blutserum 367.
Phosphorbronze, Bestimmung des Phosphors 232.
Phosphorsäure, Bestimmung nach Embden 255; Bestimmung in Phosphaterzen 206; Bestimmung in Waschmitteln 312; siehe auch Phosphat.
Piperazin, Bestimmung 193.
Platin, Bestimmung mit Tetraphenylarsonium-Ion 95.
Platinlegierungen, Aufschluß 452.
Platinrhodanid, Verteilung zwischen Wasser und Diäthyläther 123.
Platinsulfid, Reinheit des gefällten Niederschlages 453.
Polarograph mit Zeigerablesung für die Bestimmung von Bleitetraäthyl 436.

Polyphenole, Bestimmung der Hydroxylgruppen 315.
Polyschwefelwasserstoffe, Analyse 370.
Polythionate, Bestimmung neben Dithionat, Thiosulfat, Sulfat, Sulfit und Sulfid 373.
Polyvinylchlorid-Fabrikate, Bestimmung von Spuren Eisen, Kupfer, Blei und Quecksilber 315.
Portlandzement, flammenphotometrische Bestimmung von Natrium und Kalium 202.
Potential, Konstanthaltung während der Elektrolyse 198.
Praktikum der quantitativen chemischen Analyse (Müller) 432 [L].
Pyramidon·Veronal, Schmelzpunkt 34.
Pyrit, Analyse 216; Schwefelbestimmung unter Verwendung von Ionenaustauschern 205.

Quantitative chemische Analyse zum Gebrauch in Chemischen und Pharmazeutischen Laboratorien (Autenrieth-Keller) 360 [L].
Quasisalze 146.
Quecksilber, ascorbinometrische Bestimmung 266; Fällung mit Thioacetamid 106; Bestimmung in Polyvinylchlorid-Fabrikaten 315.
Quecksilber(II)-bromid, siehe Quecksilber(II)-salze.
Quecksilber(II)-chalkogenide, Bestimmung in Quecksilber(II)-bromid 154.
Quecksilberperchlorate 150.
Quecksilber(II)-rhodanid, Verteilung zwischen Wasser und Diäthyläther 123.
Quecksilber(II)-salze, Bestimmung in Quecksilber(II)-bromid 149.
Quellmehle, Bestimmung des Wasserbindungsvermögens 382.

Rebe, Bestimmung des Gerbstoffgehaltes 346, 353.
Reichert-Meissl-Zahl, Bestimmung in Fetten 393.
Resorcin·Styphninsäure, Schmelzpunkt 34.
Rhenium, Trennung von Gold 177; von Molybdän 185; von den Elementen der Schwefelwasserstoffgruppe As, Sb Sn, Au, Mo, Ge, Se, Te 177.
Rheniumrhodanid, Ausschütteln 119, 127.
Rhodanwasserstoffsäure, Verteilung zwischen Wasser und nichtwäßrigen Lösungsmitteln 112.
Rhodium, colorimetrische Bestimmung 451; spektralphotometrische Mikrobestimmung 451; Bestimmung neben Platin, Gold und Palladium 452.
Rhodium(III)-rhodanid, Ausschütteln aus wäßriger Lösung 115, 123.
Riboflavin, Bestimmung in Malzpräparaten 388; in Vitaminkonzentraten 389.
Rotenoide Stoffe, Bestimmung in Petroleumsprühmitteln 394.
Rotguß, Bestimmung des Aluminiumgehaltes 326.
Rotwein, Gerbstoffgehalt 358.
Ruthenium, spektrophotometrische Bestimmung 450, 451.

Säuregrad, Bestimmung in Mehlen und Backwaren 383.
Säurezahl, Jodometrische Bestimmung in Lack 310.
Safrol, Bestimmung kleiner Mengen in der Seife 314.
Salpetrige Säure, jodometrische Bestimmung 368; siehe auch Nitrit.
Saponin, Einfluß auf die Sauerstoff- und Kohlendioxydbestimmung im Blut 395.
Sauerstoff, Bestimmung im Blut 395; im flüssigen basischen Martinstahl 222; in Metallen 294; im Stahl 221; in Zinnbronzen 304.
Scandium, Ausschütteln als Rhodanid 68; Bestimmung kleiner Gehalte auf chemischem Wege 57; Trennung von anderen Metallen 58.
Schlackeneinschlüsse, Bestimmung im Stahl 225; siehe auch Einschlüsse.
Schmelzpunkt, Bestimmung auf dem Heizmikroskop 29.
Schmelzpunktbestimmung im Capillarröhrchen 33.
Schmelzpunkte inhomogen schmelzender Verbindungen 31.
Schmiermittel, spektrophotometrische Untersuchung 310.
Schokoladeprodukte, Bestimmung des Wassers 386.

Schwarzpulver, Bestimmung von Kaliumnitrat 207.

Schwefel, Nachweis von freiem Schwefel in rohen Gummimischungen 318; Bestimmung des elementaren Schwefels in Gesteinen 219; Bestimmung mit Hilfe von Ionenaustauschern 212; Tüpfelnachweis im Stahl 220; Bestimmung in festen Brennstoffen 217; in Eisen und Stahl 414; in Erzen 218; in Hüttenschlacken 218; in Metallen und Legierungen 295; in Nickel und Kupfer 212; in Pyrit 216; in Pyrit mit Hilfe von Ionenaustauschern 205; in vulkanisierten Gummimischungen 274; in Zinnbronzen 304; Bestimmung kleiner Mengen in Erdölfraktionen 440.

Schwefeldioxyd, Absorption durch Silbervanadat 370.

Schwefelsäure, Bestimmung neben Sulfonsäure, Salz- und Salpetersäure 372.

Schwefeltrioxyd, Bestimmung in Chlorsulfonsäure 372.

Schwefelverbindungen, Bestimmung mit Hilfe der Jod-Azidreaktion 370.

Schwefelwasserstoff, Bestimmung in Gasen 369; siehe auch Polyschwefelwasserstoffe.

Schwermetalle, Abscheidung an Quecksilberkathoden 440.

Sebacinsäure, Trennung von Adipinsäure 314.

Seife, Bestimmung kleiner Mengen Safrol 314.

Selen, Katalysator bei der Mineralisierung 261; Bestimmung in Metallsalzen 207; Trennung von Rhenium 177; von Silber 184.

Selenhaltige Legierungen, Bestimmung des Schwefels 296.

Selenige Säure, Reduktion durch arsenige Säure 270.

Seltene Erden, Trennung der radioaktiven Isotopen 210; Verteilung der Rhodani- zwischen Wasser und Diäthyläther 123.

Serologische Niederschläge, Bestimmung kleiner Stickstoffmengen 397.

Serum, colorimetrische Mikrobestimmung des Gesamteiweißes 457.

Serum-γ-Globulin, Bestimmung durch Trübungsmessung 456.

Silber, ascorbinometrische Bestimmung 266; flammenspektroskopische Bestimmung in biologischem Material 200; Trennung von Selen 184.

Silberlegierungen, Bestimmung des Schwefels 296.

Silberrhodanid, Verteilung zwischen Wasser und Diäthyläther 127.

Silbervanadat, Absorptionsmittel für SO_2 und Halogen 370.

Silicate, Bestimmung des Fluors 285, 290; Bestimmung des Lithiums 44.

Silicium, Tüpfelnachweis in Kupferlegierungen 300; im Stahl 220; Bestimmung in Leichtmetallen 297; in Eisen und Stahl 427; in hochchromiertem Stahl 228; colorimetrische Bestimmung in niedrig legierten Stählen und in Kohlenstoffstählen 230; colorimetrische Bestimmung im Stahl 229; photocolorimetrische Bestimmung in Gußeisen und Stahl 229; spektrographische Bestimmung in Gußeisen 366; thermoelektrische Bestimmung in Ferrolegierungen 228; Bestimmung in Zinnbronzen 304.

Silicofluorid, Bestimmung in Flußsäure 293.

Sirupe, Farbbestimmung 379.

Spaltbenzine, spektrophotometrische Bestimmung der aromatischen C_6-C_8-Kohlenwasserstoffe 309.

Spektralanalyse 365.

Spektrographische Lokalanalyse, Vergleich mit Härteprüfung 365.

Spinnbäder, Bestimmung des Sulfats durch Ionenaustausch 204.

Stärke, Bestimmung in Erbsen 384; colorimetrische Bestimmung in Fleischwaren 381.

Stahl, qualitative Analyse durch Tüpfelreaktionen 220; Prüfung nach dem Funkenbild 221; Apparat zur Sauerstoffbestimmung 221; Bestimmung von Aluminium 366, 439; des Aluminiumnitrid-Stickstoffs 228; des Kohlenstoffs 234; kleiner Kohlenstoffgehalte 235; der nichtmetallischen Einschlüsse 223, 224; des Phosphors 232; colorimetrische Bestimmung des Phosphors 206; Bestimmung von Silicium 228; colorimetrische Siliciumbestimmung 230; photocolorimetrische Siliciumbestimmung 229; colorimetrische Bestimmung von Stickstoff 227; Halbmikrobestimmung von Stickstoff 226; Bestimmung des Wasserstoffs 226; „Voll-

analyse“ 414; siehe auch Chromnickelstahl 224.

Statistische Urteilsbildung (Gebelein und Heite) 194 [L].

Staube, mikropolarographische Bestimmung von Chrom 439.

Stickstoff, Hengar-Technik für die KJELDAHL-Bestimmung 385; Bestimmung in serologischen Niederschlägen 397; im Stahl 228; colorimetrische Bestimmung im Stahl 227; Halbmikrobestimmung im Stahl 226; Reinigung von Sauerstoffspuren 5; Bestimmung von Fluorgas 284.

Stilben. Styphninsäure, Schmelzpunkt 34.

Streptomycin, Bestimmung in Nährlösungen 212.

Strontium, flammenspektroskopische Bestimmung in biologischem Material 200.

Sulfat, amperometrische Titration mit Bleinitratlösung 372; Bestimmung auf Grund der Reduktion mit Zinn (II)-chlorid 371; gravimetrische Bestimmung als Bariumsulfat nach Ionenaustausch 205; halbquantitative Bestimmung 374; Bestimmung neben Cadmium durch Ionenaustausch 206; Bestimmung neben Dithionat, Polythionaten, Thiosulfat, Sulfit und Sulfid 373; Bestimmung in Gegenwart von Eisen(III)-salz 371; Mikrobestimmung in Sulfaten mit Hilfe von Ionenaustauschern 207; amperometrische Bestimmung in galvanischen Bädern 304; Bestimmung in Neutralsalzen, in Aluminiumsulfat, in Spinnbädern durch Ionenaustausch 204.

Sulfat-Schwefel, Schnellbestimmung in Baustoffen 218.

Sulfid, Mikronachweis 373; halbquantitative Bestimmung 374; Bestimmung neben Dithionat, Polythionaten, Thiosulfat, Sulfat und Sulfit 373.

Sulfit, Mikronachweis 373; halbquantitative Bestimmung 374; Bestimmung neben Dithionat, Polythionaten, Thiosulfat, Sulfat und Sulfid 373.

Sulforicinate (Türkischrotöl) Analyse 313.

Tee, Bestimmung von Coffein 384.

Tellur, Bestimmung 190; Trennung von Rhenium 177.

Tertiäre Amine, Entalkylierung durch organische Säuren 19.

Tetraphenylarsoniumbromid, Herstellung 98.

Tetraphenylarsonium-Ion, Fällungsreaktionen 95.

Tetrathionat, Bestimmung auf Grund der Jod-Azidreaktion 370.

Textilmaterial, Bestimmung von oberflächenaktiven Stoffen 313.

Thallium, Nachweis und Bestimmung kleinster Mengen in Leichenteilen 463; spektralanalytische Bestimmung 464.

Thalliumrhodanid, Verteilung zwischen Wasser und Diäthyläther 127.

The Scientist's Ready Reckoner (Roman) 195 [L].

Theobromin, Bestimmung in Kakao 385; ultraviolette spektrophotometrische Bestimmung im Blut und Gewebe 454.

Theophyllin, ultraviolette spektrophotometrische Bestimmung im Blut und Gewebe 454.

Thioacetamid zu quantitativen Sulfidfällungen in der Mikroanalyse 103.

Thiocyanat, Titration mit Silbernitrat 434.

Thiocyanat-Ion, argentometrische Titration 446.

Thiosulfat, Mikronachweis 373; halbquantitative Bestimmung 374; Bestimmung neben Dithionat, Polythionaten, Sulfat, Sulfit und Sulfid 373.

Thiuram, Nachweis in rohen Gummimischungen 317.

Thorium, Bestimmung 251; Trennung von seltenen Erden 248; von Uran 251; von Zirkonium 248.

Thoriumrhodanid, Verteilung zwischen Wasser und Diäthyläther 123.

Threonsäure, Oxydation mit Salpetersäure 345.

Tierische Substanzen, Bestimmung von Natrium und Kalium 201.

Titan, Bestimmung in Leichtmetallen 297.

Titan(III)-Rhodanid, Verteilung zwischen Wasser und Äther 115.

Titan(IV)-rhodanid, Verteilung zwischen Wasser und Diäthyläther 119.

Tocopherol, Mikromethode zur Bestimmung im Blutserum 460.

Toluol, Bestimmung neben Benzol, Äthylbenzol, o-, m- und p-Xylol 376.

Tonmaterialien, flammenphotometrische Bestimmung von Kalium und Natrium 203.

Traubengerbstoff, Nachweis 346.

Trennung anorganischer Stoffgemische durch Ausschütteln 110.

Trichloräthylen, quantitative Bestimmung 462; colorimetrische Bestimmung bei toxikologischen Untersuchungen 462.

Trichloressigsäure, Bestimmung im Harn 463.

Trihalogenderivate, Bestimmung mit Hilfe der Ross-Reaktion 462.

Trinkwasser, ungefähre Bestimmung des Fluorgehaltes 291.

Trockensubstanz, Bestimmung in Grünfuttersilagen 390.

Trübungsmessung, Apparat 360.

Trümmerschutt, Bestimmung des Sulfat-Schwefels 218.

Tryptophan, Mikrobestimmung 320; Bestimmung in biologischem Material 319.

Türkischrotöl, siehe Sulforicinate.

Tylose, Bestimmung in Waschmitteln 313; luminescenzanalytischer Nachweis 429.

Uran, Trennung von Molybdän 445; von Thorium 251.

Uranylrhodanid, Extraktion mit Äther oder Amylalkohol aus saurer Lösung 119.

Urethan, Bestimmung im Blut 400.

Urin, Bestimmung von Trihalogenderivaten bei toxikologischen Untersuchungen 462; flammenphotometrische Bestimmung von Natrium und Kalium 203; siehe auch Harn.

Vanadat, ascorbinometrische Bestimmung 266.

Vanadium, Trennung von Alkalimetallen 209; Tüpfelnachweis im Stahl 220; spektrographische Bestimmung in Gußeisen 366.

Vanadium(III)-rhodanid, Ausschütteln 115.

Vanadium(IV)-rhodanid, Verteilung zwischen Wasser und Diäthyläther 119.

Verbindung 118, siehe Aldrin.

Veronal · Sarkosinanhydrid, Schmelzpunkt 34.

Verseifungszahl, Bestimmung in Fetten 393.

Viehfutter, Bestimmung von Riboflavin 389.

Vitamin A, spektrophotometrische Bestimmung 387; Bestimmung neben Carotin 388; Bestimmung in Lebensmitteln und pharmazeutischen Produkten 388.

Vitamin C, Bestimmung in Gegenwart von störenden Stoffen 389.

Wasser, Bestimmung in Grünfuttersilagen 390; im Kakao 385; in Kakao- und Schokoladenprodukten 386; in Kohlenwasserstoffen 376; in Kohlenwasserstoffen der Petroleumfraktionen-306; in pflanzlichen Drogen 394; Bestimmung des Fluors in natürlichen Wässern 289; Schnellmethode zur quantitativen Bestimmung des Gesamtsalzgehaltes 211; flammenphotometrische Bestimmung von Natrium, Kalium und Calcium 202; siehe auch Trinkwasser.

Wasserstoff, Bestimmung im Stahl 226.

Wasserstoffperoxyd, Mikronachweis 373; ascorbinometrische Bestimmung 266; Bestimmung in UV-bestrahlten Fleischbrühen 378.

Waschaktive Substanzen, Nachweis 311.

Waschmittel, Nachweis von Tylose 311.

Waschpulver, Prüfung auf Tylose 311.

Wasch- und Reinigungsmittel, Analysenmethoden 312.

Waschrohstoffe, Identifizierung durch Kennzahlen 313.

Wein, Gerbstoffgehalt 350; Bestimmung des Gerbstoffgehaltes 346, 353; Bestimmung des Säuregehaltes und anderer Bestandteile mit Hilfe von Ionenaustauschern 210; siehe auch Weißwein, Rotwein, Dessertwein.

Weißmetalle, Mikrobestimmung von Blei 298.

Weißwein, Gerbstoffgehalt 357.

Wismut, colorimetrische Bestimmung nach der Jodidmethode 303; Fällung

mit Thioacetamid 106; Bestimmung in Zinnbronzen 303.

Wismutrhodanid, Verteilung zwischen Wasser und Diäthyläther 123.

Wofatite, siehe Ionenaustauscher.

Wolfram, Tüpfelnachweis im Stahl 220.

Wolframrhodanid. Ausschütteln 119.

Wolframsäure, Bestimmung in nichtmetallischen Einschlüssen im Stahl 224.

Wollfett, Jodzahl und Rhodanzahl 393.

Xylole, Bestimmung neben Benzol, Toluol und Äthylbenzol 376.

Yttrium, Trennung von Lanthan, 210.

Zähne, Fluorbestimmung 289.

Zink, fällungscolorimetrische Bestimmung 54; Tüpfelnachweis in Kupferlegierungen 299; amperometrische Bestimmung in galvanischen Bädern 304; Bestimmung in Leichtmetallen 297; in Pyrit 216; in Zinnbronzen 302; polarographische Bestimmung in Gelatine 441; Bestimmung des Aluminiums in Zink 322.

Zinklegierungen, Bestimmung des Aluminiumgehaltes 322.

Zinkoxyd, Nachweis in rohen Gummimischungen 318.

Zinkrhodanid, Verteilung zwischen Wasser und Diäthyläther 113.

Zinksulfat, Bestimmung des Sulfats durch Ionenaustausch 204.

Zinn, ascorbinometrische Bestimmung 266; Fällung mit Thioacetamid 106; Trennung von Rhenium 177; Tüpfelnachweis in Kupferlegierungen 300; Bestimmung in metallischem Zink 296; in Zinnbronzen 301; spektrographische Bestimmung in Gußeisen 366.

Zinnbronzen, Analyse 301.

Zinn(II)-rhodanid, Ausschütteln mit Äther 127.

Zinn(IV)-rhodanid, Verteilung zwischen Wasser und Diäthyläther 119.

Zirkonium, Bestimmung mit m-Nitrobenzoesäure 248; Trennung von Thorium 248; Trennung von anderen Elementen 249.

Zirkoniumrhodanid, Verteilung zwischen Wasser und Diäthyläther 123.

Zucker, Bestimmung nach Luff 378; Einfluß mineralischer Beimengungen auf die Bestimmung des reduzierenden Zuckers 378.

Zuckersäfte, Farbbestimmung 379.